

遠賀川系土器の黒色物質の 脂質分析と塗布方法の考察

岡安雅彦⁽¹⁾・宮田佳樹⁽²⁾
竹原弘展⁽³⁾・堀木真美子

遠賀川系土器にみられる黒色の塗布物質については、以前よりその物質を特定するための分析がいくつか行われてきた。しかし、明確にその材料を特定できたものはなく、さらに塗布方法について言及されることはなかった。今回は春日井市より松河戸遺跡の資料提供を受け、塗布された黒色物質について、残存脂質分析やSEMによる観察を行い、塗布方法の再現実験を行なった。また実験によって生成した黒色物質についても、同じ分析を行い、塗布方法の検証を行なった。

1. はじめに

遠賀川系土器の黒色物塗布技法について、筆者（岡安）は、その成立と展開をまとめた（岡安 2021）。そこでは黒色物塗布技法の成立と展開といった、時間的な変遷について見通しを述べた。しかし、もう一つの大きな疑問点である、この黒色物質が何に由来するものであるのかについては、解明することは出来なかった。今回、宮田佳樹・竹原弘展・堀木真美子とともに、春日井市文化財課の協力を得て松河戸遺跡出土の遠賀川系土器の黒色物質について分析を進め、黒色物質の特定・塗布方法について一定の見通しを得たので、まとめることとした。（岡安）

2. 黒色物塗布技法の成立と展開の概要

前稿では、黒色物塗布技法の成立を夜臼式期の福岡平野と考え、遠賀川系土器の東方波及に伴い、東へと波及していくと考えた。古段階の内には、大阪府讃良郡条里遺跡・若江北遺跡など、河内平野まで達しており、中段階では、河内平野のみならず、奈良県唐古・鍵遺跡、滋賀県川崎遺跡、岐阜県荒尾南遺跡、三重県納所遺跡、愛知県松河戸遺跡など、以東の近畿・東海地方にも波及し、その状況は新段階まで続く。また、日本海側では古段階のうちに島根県西河津遺跡・矢野遺跡、鳥取県本高弓ノ木遺跡、中段階の内には福井県丸山河床遺跡、新段階には山形県生石Ⅱ遺跡にまで達している。一方、瀬戸内・四国では調査数が少ないこと、調査資料

の磨滅が著しい等もあり、黒色物塗布技法の確認比率は低い。技法は伝わっていると考えられる。以上のことから、中・新段階に、特に近畿・東海地方で盛行する技法であると考えた。

ただ、絶対的な調査件数の少なさから、技法の成立の過程やその目的・用途、各地での詳細な伝播状況、黒色物の科学的な分析・塗布の仕方については、今後の課題とした。（岡安）

3. 過去の黒色物質の分析

黒色物質の科学的な分析は、『山賀遺跡その3』（1984）において、安田博幸・奥野礼子両氏が行っている。簡潔にまとめられているので引用すると、

『(1) ベンゼンなどの有機溶媒に不溶である。

(2) 熱濃硫酸、熱濃硝酸で分解された様子はみられない。

(3) ルツボ上で加熱すると灰褐色に変化する。判定

以上の結果により、この黒色物質は、(1) アスファルトではなく、(2) 漆でもなくて、(3) 炭素様物質であると判定される。したがって、この黒色物質は炭末そのものあるいは炭末に粘土などをわずかに混ぜ、粘着性をもたせ、土器に塗布したうえ、研磨したものではないかと考えられる。』（安田・奥野, 1984, p.455）と結論づけている⁽⁴⁾。両氏は、塗布行為が焼成前に行われたのか、焼成後に行われたのかについての明確な記述はないが、塗布後に研磨を想定しているところから、焼成前に塗布していたと考えているようである。

(1) 日本考古学協会 (2) 東京大学総合研究博物館 (3) 株式会社 パレオ・ラボ

(4) 安田博幸・奥野礼子（1984）「山賀遺跡出土の土器片に塗布された赤色顔料物質ならびに、彩色土器の黒色地塗布物質の分析」『山賀 その3』財団法人大阪文化財センター

また、『丁・柳ヶ瀬遺跡発掘調査報告書』では、工楽善通・沢田正昭両氏は、X線マイクロアナライザーで炭素の量を測ったところ、純粋な墨や煤に含まれている量よりも少ない量しか検出されなかったことから以下のように述べている。

『塗抹物は、土器の焼成後に塗布されている。それは、純粋な墨や煤の類ではなく、粘土（填汁［水に溶かした粘土のうわずみ液でコロイド状を呈しているもの］など）に煤などを混ぜたものを塗布している可能性がある。』（工楽・沢田, 1985, p.225）⁽²⁾

上記2論文が黒色物質の分析を行った報告であるが、いずれも主成分は炭素であり、粘土または粘土のうわずみ液に煤などを混ぜて塗布していると推定している。

4. 残存脂質分析

a. はじめに

古代人の食生活を推定する方法として、調理に使用したと考えられる土器に残存した有機物質、特に脂質を分析する手法が知られている。古代人の食材は、土壤中の微生物や酸性土壌によって分解されるため、貝塚のように動物遺体が大量に集積された遺構、焼骨や炭化種子といった安定な状態の遺物から推定されてきた。近年、土器で調理した食材中の有機物が土器胎土に浸透し、雨水などに洗い流されることなく残存していることがわかってきた。不飽和脂肪酸やグリセリドなどは不安定で分解されやすいが、残存する脂質には、バイオマーカーとして利用できる物質も多く含まれる。

本報告では、愛知県春日井市松河戸遺跡出土外面土器付着黒色物質の起源、生成プロセスを推定するために、この黒色付着物質のバルクの炭素同位体組成、炭素・窒素含有量を測定し、さらに黒色物質中に残存する脂質組成をガスクロマトグラフ質量分析装置（GC-MS）で測定し、バイオマーカー分析を行い、同時に、主要な脂肪酸であるパルミチン酸、ステアリン酸の分子レベル炭素同位体組成（ $\delta^{13}\text{C}_{16:0}$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{18:0}$ ）を燃焼炉付ガスクロマトグラフ質量分析装置（GC-C-IRMS）で測定した。

表1 分析試料一覧

遺跡名	試料ID	種別	注記
春日井市 松河戸遺跡	ACMK-2	黒色付着物質	

b. 試料と分析方法

分析対象は、愛知県春日井市松河戸遺跡出土土器に付着した黒色付着物質（ACMK-2）である（表1）。

脂質の抽出にあたっては、Correa-Ascencio and Evershed (2014) と Papakosta et al. (2015) を参考に改良した直接メチル化脂質酸抽出分析法を用いた。測定までの手順は以下の通りである。

【直接メチル化脂質酸抽出分析法】

- 炭化物試料粉末を試験管に入れ、メタノール 2mL を加え、超音波洗浄機で 15 分振とう後、さらに 200 μL の硫酸を加え、70°C で 4 時間加温する。
- メタノール溶液中の脂質を n-ヘキサン溶液で抽出し、ヘキサン層を新たな試験管に分離する。この操作を 3 回繰り返す。
- ヘキサン溶液に固体炭酸カリウムを加え、中和する。
- 中和したヘキサン溶液を、窒素気流中でおだやかに蒸発乾固させ、残存脂質を得る。
- 抽出した脂質に、内部標準として C34 アルカンを加え、測定前に N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (BSTFA) 溶液でトリメチルシリル化 (TMS) 化し、試料溶液とする。
- 水素炎イオン化型検出器 (FID) 付ガスクロマトグラフ分析装置で脂質組成と含有量を確認する。
- GC-MS で、脂質組成を測定する。
- GC-C-IRMS で、パルミチン酸、ステアリン酸の分子レベル炭素同位体組成（ $\delta^{13}\text{C}_{16:0}$ （‰）、 $\delta^{13}\text{C}_{18:0}$ （‰））を測定する。

測定は東京大学総合研究博物館タンデム加速器分析室 (MALT) に設置した分析装置を用いた。使用した分析装置と標準試料は以下の通り。

【分析装置】

FID 付ガスクロマトグラフ分析装置 (GC) ;

(5) 工楽善通・沢田正昭 (1985) 「弥生土器の黒色化手法について」『丁・柳ヶ瀬遺跡発掘調査報告書』 兵庫県教育委員会

表2. バルクの炭素同位体組成、炭素・窒素含有量、C/N比

$\delta^{13}\text{C}$ ‰	$\delta^{15}\text{N}$ ‰	炭素含有量 %	窒素含有量 %	C/N比 mol
-24.1	-	26.8	1.7	17.9

GC-2014 (島津社)、ガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC-MS) ; Thermo ISQ LT GC-MS (Thermo Fisher Scientific 社)、燃焼炉付ガスクロマトグラフ同位体比質量分析装置 (GC-C-IRMS) ; ガスクロマトグラフ / Agilent7890B (Agilent Technologies 社) ・ 燃 焼 炉 / GC5 (Elementar UK 社) ・ 質 量 分 析 計 / Isoprime (Micromass 社)、元素分析計安定同位体比質量分析装置 (EA-IRMS) ; 元素分析計 / EuroEA 3028-HT (Elementar UK 社) ・ 質 量 分 析 計 / IsoPrime (Micromass 社)

【標準試料】

脂肪酸エステル 8 種混合ヘキサン溶液 F8-2 (Indiana 大学)

c. 結果と考察

愛知県春日井市松河戸遺跡出土土器外面付着黒色物質 (ACMK-2) の炭素同位体組成、炭素・窒素含有量、C/N 比を表 2 に示す。土器外面に付着した黒色物質を剥ぎ取ったため、採取した試料が少なく、窒素同位体組成を分析するには試料がたらなかった。

図 1 (a) は、黒色物質のバルクの炭素同位体組成を現生日本産生物データと比較したものであり、図 1 (b) は、黒色物質のバルクの炭素同位体組成と炭素・窒素含有量比 (C/N 比) を、現生日本産生物データと比較して示したものである。

図 1 (a) にあるように、炭素同位体組成 ($\delta^{13}\text{C}$) から考えると、この黒色物質は、 C_3 植物や陸獣、あるいはその両者を含むと考えられる。図 1 (b) からは、C/N が 17 と 10 以上であるため、 C_3 植物の影響が伺われる。したがって、この黒色物質は、 C_3 植物 (と陸獣) を主体とすると考えられる。バルクの炭素含有量が 27% 程度と低いのは、土器外面から削り取る際に、土器胎土に含まれる粘土を起源とする Si などと一緒に削り取ってしまったためかもしれない。

次に、外面土器付着黒色物質 (ACMK-2) に

含まれる脂質組成を表 3 に示す。

$\text{C}_{14:0}$ ~ $\text{C}_{30:0}$ までの直鎖飽和脂肪酸と $\text{C}_{16:1}$, $\text{C}_{18:1}$, $\text{C}_{18:2}$, $\text{C}_{20:1}$ の不飽和脂肪酸、 $\text{C}_{20\text{br}}$ から $\text{C}_{26\text{br}}$ まで脂肪酸に付随して枝別れ脂肪酸のシリーズが微量検出された。特に、動物性のコレステロールとその分解生成物とともに、シトステロールとその分解生成物および、フリードリン、超長鎖飽和脂肪酸 ($\sim \text{C}_{30:0}$) が検出されたため、植物質の影響も伺える。特徴的なのは、環状有機物の alkylphenyl alkanoic acid (APAA)- C_{16} , C_{18} が検出されている。APAA という環状有機物は、天然にはほとんど存在しないが、不飽和脂肪酸が 270°C ないし 300°C 以上に加熱されると、生成する有機物である。したがって、APAA という化合物がこの炭化物中に存在するということは、この脂質を含む黒色物質が 300°C まで加熱されたということを意味する。炭素数 20 以上の APAA が検出されていないため、この抽出した脂質には、海棲よりも陸棲動物の影響が強く表れているのかもしれない。また、APAA に加えて、ACPA という環状脂肪酸も含んでいる。ACPA は、 270°C 以上加熱すると生成する 6 員環 (APAA) より低温で、よりおだやかな加熱条件下で生成される 5 員環を有する脂肪酸である。したがって、灯明皿のように、長い時間じっくりと加熱された可能性も同時に示している。

次に、分析した主要脂肪酸であるパルミチン酸 ($\text{C}_{16:0}$) ・ ステアリン酸 ($\text{C}_{18:0}$) の分子レベル炭素同位体組成 ($\delta^{13}\text{C}_{16:0}$ (‰), $\delta^{13}\text{C}_{18:0}$ (‰)) を表 4 に記す。

図 2 はその抽出したパルミチン酸・ステアリン酸の分子レベル炭素同位体組成を、現生日本産生物データと比較して示したものである。松河戸遺跡の土器の試料 (ACMK-2) から抽出したパルミチン酸・ステアリン酸の分子レベル炭素同位体組成は、現生の陸獣近傍の領域にプロットされた。したがって、分子レベル炭素同位体組成からみると炭化物に含まれていた脂質は、何らかの動物を主体とする脂質と考えられ、植物性脂質よりも動物性脂質の方が強く影響したと考えると脂質組成のバイオマーカー分析の結果とも大きく矛盾しない。

表 3 脂質組成

Sample No.	脂質濃度 $\mu\text{g/g}$	長鎖炭化水素	飽和脂肪酸	不飽和脂肪酸	グリセリド	長鎖アルコール	インプレノイド類	ヒドロキシ脂肪酸	一塩基酸	環構造を含む脂肪酸 (APAA)	ケトン	ステロール類	テルペン類	コメント
ACMK-2	135	-	$\text{C}_{14:0}$, $\text{C}_{15:0}$, $\text{C}_{16:0}$, $\text{C}_{16:0br}$, $\text{C}_{17:0}$, $\text{C}_{18:0}$, $\text{C}_{20:0}$, $\text{C}_{20:0br}$, $\text{C}_{21:0}$, $\text{C}_{21:0br}$, $\text{C}_{22:0}$, $\text{C}_{22:0br}$, $\text{C}_{23:0}$, $\text{C}_{23:0br}$, $\text{C}_{24:0}$, $\text{C}_{24:0br}$, $\text{C}_{25:0}$, $\text{C}_{25:0br}$, $\text{C}_{26:0}$, $\text{C}_{26:0br}$, $\text{C}_{28:0}$, $\text{C}_{30:0br}$	$\text{C}_{16:1}$, $\text{C}_{18:1}$, $\text{C}_{18:2}$, $\text{C}_{20:1}$	-	-	-	-	-	C_{16} , C_{18} , ACPA- C_{18}	-	3-methyl-cholest-5-ene, cholesterol, stigma-3,5-diene, sitosterol	friedilin	FA- $\text{C}_{16:0}$, $\text{C}_{18:0}$ 主体, FA- $\text{C}_{20:0br}$, $\text{C}_{26:0br}$

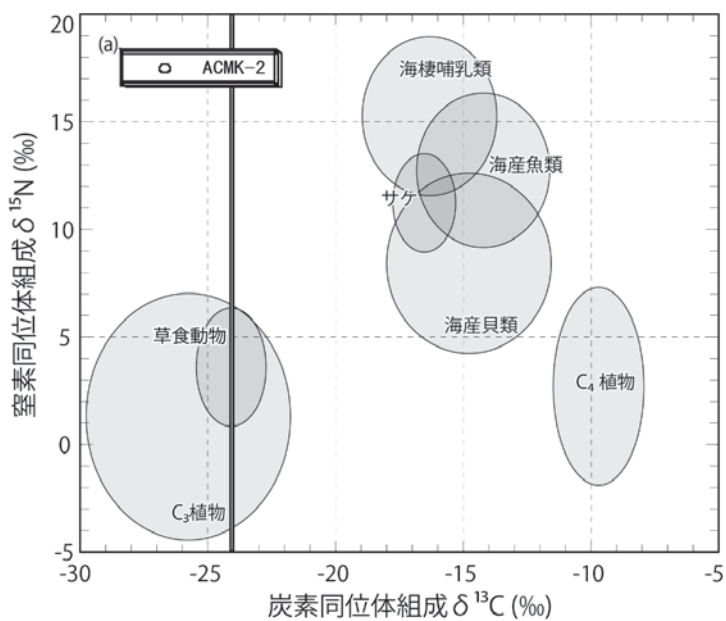


図 1 (a). バルクの炭素同位体組成を、現生日本産生物データと比較

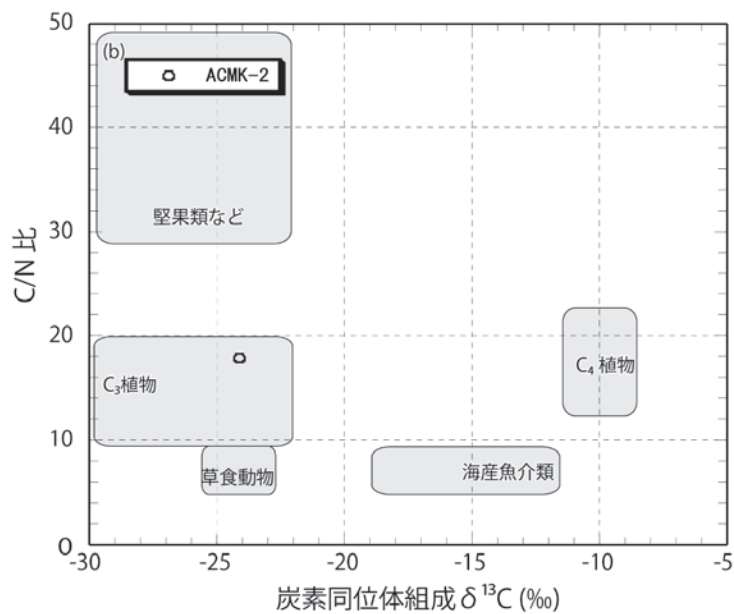


図 1 (b). バルクの炭素同位体組成と炭素・窒素含有量比を、現生日本産生物データと比較

d まとめ

愛知県春日井市松河戸遺跡から出土した土器外面付着黒色物質（ACMK-2）のバルクの炭素同位体組成、炭素・窒素含有量の測定とともに、脂質分析を行った。バルク安定同位体組成と C/N 比、バイオマーカー分析、分子レベル炭素同位体測定の結果を組み合わせ、土器外面に付着している黒色物質の起源と生成プロセスに関して考察を行った。

分析の結果、この黒色物質は、何らかの C₃ 植物と陸獣などの動物質の混合物を、灯明を灯すように、100 ～ 200℃ ぐらいのおだやかな条件下で加熱し、最終的に 270 ～ 300℃、あるいはそれ以上の温度まで、加熱して、炭化させて生成させたものかもしれない。

もし、黒色物質が吸炭などのプロセスを経たとすれば、土器焼成後、油脂や膠など動物性脂質を土器に塗布して、300℃ 以上になるまで加熱する（APAA 生成）。その後、放冷中に、

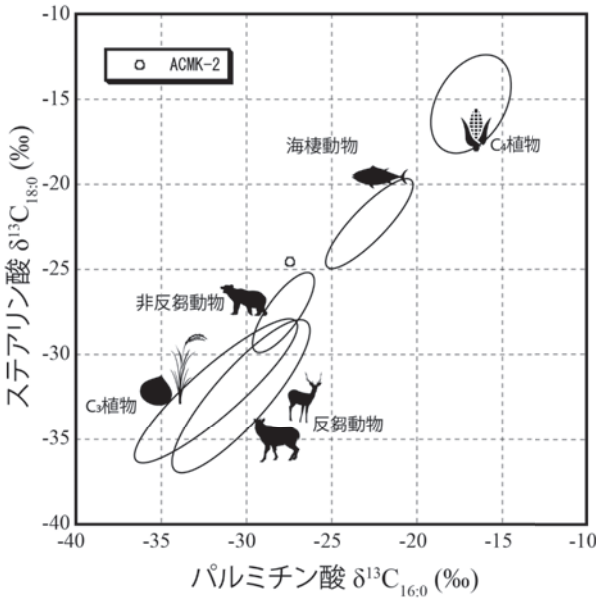
稲わらなどに押しつけ、還元的な環境でゆっくり吸炭させると、ACPA も生成し、植物性ステロールとその分解生成物も供給されるので、検出されたバイオマーカー類を説明できるかもしれない。

あるいは、例えば、土器に煤状物質と膠のような糊を混ぜたものを塗布して、ACPA が生成するような比較的穏やかな条件で加熱する。最終的に、APAA が生成する 300℃ 以上まで土器を加熱すると、同様に、検出されたバイオマーカー類を説明できるかもしれない。

今後、黒色物質の起源と成因をより確からしく、推定するためには、類例をさらに多数分析し、分析した土器の炭素吸着状況を切片作成によって観察し、同じ堆積環境にある松河戸遺跡の通常の調理土器の内外面付着炭化物や他の遺跡の黒色物質と相互比較することが必要であろう。（宮田）

表 4 パルミチン酸、ステアリン酸の分子レベル炭素同位体組成

ACMK- #	$\delta^{13}\text{C}_{16:0}$ ‰	$\delta^{13}\text{C}_{18:0}$ ‰
2	-27.4	-24.6



現生生物から推定される各端成分の領域を楕円で示した。

図 2 パルミチン酸・ステアリン酸の分子レベル炭素同位体組成を、現生日本産生物データと比較

5. 黒色物質の塗布技術の再現実験

a 先行実験と実験の条件設定について

まず、炭素を何から得るかについては、次の通り考えた。北部九州から東海地方に至るまで、遠賀川系土器が分布する多くの地域で確認できること、また、遺跡によってはむしろ主体をなすことから、極めて少量しか産出しないものではなく、どの地域でも存在し、容易に入手できる様な物質を想定した。当初は炭を想定し、コネ鉢で粉末にして膠に混ぜて塗布したが、粒子が粗過ぎて砂粒のように浮き立ってしまい、全く似たものとならなかった。また、乾燥後に一晩水漬けしたところ、ほぼ全てが剥落してしまった。

今回の実験を行うに当たり、この先行実験結果と残存脂質分析結果による推論をうけ、炭素を成分とする物質を膠に混ぜて塗布し、加熱することにした⁽⁷⁾。先行実験の経験を踏まえ、黒色物質の材料や膠の濃度、加熱時間の設定などを考慮した。

まず、黒色の物質であるが、どこでも容易に入手できる物として、炭ではなく日常の煮炊きの際に出る煤を想定した。模造土器で煮炊きをして煤を集めたが、1回の煮炊きでは実験に必要な量を集めることが出来なかったため、薪ストーブの煤を譲っていただき、これに市販の膠液(墨運堂製:絵画用膠液)を混ぜて塗布した。煤と膠の混合比は、計測していないが、比率によって塗布後の雰囲気はかなり違うので、恐らく適量の範囲があると考えられる。

次に、塗布する物質であるが、墨汁のみと、炭と膠を混ぜたものの、2種類の液体を用意し、乾燥後に軽く加熱する予備実験を行った。その結果、いずれの塗膜も、土器を水漬けた後にブラシでこすると、やはり剥落してしまったが、加熱しない時に比べ、加熱したものの方が残存する部分はかなり増えていた。

この予備実験の結果と、脂肪酸分析結果で土器が270℃ないし300℃以上に加熱されていた事が判明したことから、黒色物質を塗布した後に、強く加熱することが重要であると考え、今回は加熱する時間を4分、8分、10分と設

定した。

b 実験および結果について

塗布する物質として、膠の量が少なくて煤の濃度が濃い液体(A)と膠の量が多くて煤の濃度が薄い液体(B)を用意した。土器に塗布する際は、常温では重ね塗りしても直前に塗布した部分の煤が動いてしまって濃く塗れなかったため、ガスコンロで温めた上で塗布した。土器1には、2種類の濃度の液体を塗布した。膠の量が少なくて煤の濃度が濃い液体Aを塗布した面をA面、膠の量が多くて煤の濃度が薄い液体Bを塗布した面をB面と表記する。乾燥後、土器の口縁部から棒を差し込んで、ガスコンロの上で炎の先端が土器の表面にあたるくらいの距離で数秒～10数秒かざし、また次の部位に対して同じようにかざして加熱した(写真1-12)。加熱した時間はA面が4分、B面が8分である。土器2は、膠の量が少なくて煤の濃度が濃い液体Aを塗布した後に10分加熱した。

次に、加熱時の黒色物質の残存状況を述べる。土器1は、A面・B面ともあまり消失しなかった。その後、一晩水槽に漬けた後、ブラシでこすったが、剥がれないことが確認できた。土器1では、加熱時にあまり消失することはなかったが、部分的に剥がれた箇所が確認された。部分的に剥がれた箇所は、A面で底部付近の下胴部の両端(写真1-7・8)と、口縁部・胴部上面の一部(写真1-9)などである。また、胴部最大径付近は特によく加熱されたためか、やや明るい色に変色してしまった。B面でも、口縁部の一部と底部付近の下胴部は剥がれてしまった(写真1-7～9)。ただし、剥がれた面積はA面ほどではなかった。土器2は、加熱時に胴部最大径周辺に塗布した黒色物がほぼ全て消失してしまった(写真1-11)。

以上の実験結果から、A面の4分加熱した場合とB面の8分加熱した場合と比較すると、4分加熱した場合の方が、剥がれてしまう面積が8分に比べてやや大きかったが、A面もB面も大半の部分では剥がれず残存することが確認できた。

またA面とB面で共通して剥がれる部分として口縁部の一部と底部付近の下胴部があるが、この箇所がA面とB面との境界面である

(7) 土器焼成中の温度が下がりきらない段階で取り出して塗布することも考えられるが、取り扱いの難しさから除外した。



1. 土器 1 A 面 (膠少) 塗布前



2. 土器 1 A 面 塗布・4 分加熱後



3. 土器 1 A 面 水漬け後



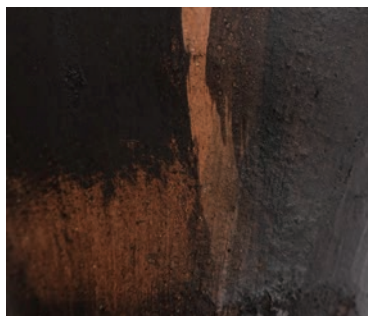
4. 土器 1 B 面 (膠多) 塗布前



5. 土器 1 B 面 塗布・8 分加熱後



6. 土器 1 B 面 水漬け後



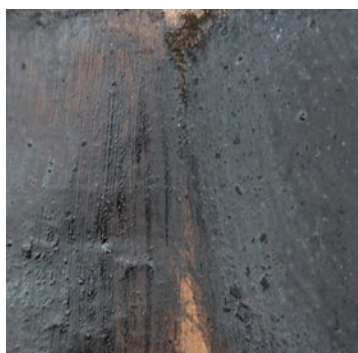
7. 水漬け後 左 A 面・右 B 面



8. 水漬け後 左 B 面・右 A 面



9. 水漬け後 左 B 面・右 A 面



10. 塗布直後 左 B 面・右 A 面



11. 土器 2 10 分加熱後



12. 加熱状況

写真 1 黒色物質の焼成実験

ことから、加熱する際に、反対面を加熱しないようにと控え気味にしたことが原因である可能性もある。

上記2点のことから、4分加熱しただけでも、しっかりと熱が伝えられていれば、定着していると考えられる。一方、10分加熱すると消失してしまうことから、そこまでは加熱していなかったと考えられる。膠と煤の濃度については、明確な違いを認識できなかった。

c まとめ

本稿では、黒色物の分析結果を踏まえて、どこでも簡単に入手可能な炭素成分として煤を想定した。接着剤としての膠は、APAA という不飽和脂肪酸が270～300℃以上に加熱されないと生成しない有機物が含まれていたことから、不飽和脂肪酸を含む材料、かつ実験材料として入手しやすいものとして使用した。また270～300℃で加熱している事については、加熱することで塗料が土器によく接着するようにするための処置ではないかと考えたためである。実験結果からは、ただ塗布しただけでは、予想通り水で簡単にはがれてしまうが、塗布後に加熱することで、器面への接着が格段に良くなることが確認できた。加熱時間については、炎の至近距離で10分は長すぎることに、4分と8分の実験結果では、剥がれる部分に大きな違いがなかったことから、4分程度の加熱でも十分であったと推測される。また、4分と8分の実験結果で、口縁部や底部の塗布試料の境界付近で剥離しているが、これは境界付近での加熱が不十分であった可能性が考えられる。実際にはどのくらいの炎で、どのくらいの距離で炙ったのかわからないので一概には言えないが、数分間しっかりと炎にあてれば十分効果があったのではないかと考えている。(岡安)

6. 再現実験の黒色塗布物質の分析

黒色物質の塗布技術の再現実験を受け、生成したものについて、断面の電子顕微鏡による観察と、残存脂質分析を行なった。断面の観察においては、実験試料に加え、先の考古試料も処理を行なった。残存脂質分析の試料処理および分析方法は、前述と同様に行った。

a 顕微鏡観察の試料と方法

断面の観察においては、残存脂質分析を行った松河戸遺跡出土の遠賀川系土器と、再現実験における土器2の黒色物質が薄く付着する箇所(実験土器2(薄))と厚く付着する箇所(実験土器2(厚))について実施した。試料採取箇所を写真2に示す。

試料は、ダイヤモンドカッターで切断、採取した。採取した試料は2分割し、一方は包埋せずにそのまま走査型電子顕微鏡観察を行った。もう一方は、樹脂に包埋して断面の薄片試料を作製し、走査型電子顕微鏡観察および生物顕微鏡観察を行った。

包埋しなかった試料は、表面と切断面の両方が観察できるように角度を調整して試料台に固定し、走査型電子顕微鏡(SEM、日本電子株式会社製JSM-5900LV)による反射電子像観察を行った。

薄片試料は、高透明エポキシ樹脂(デブコンET)を使用して包埋し、薄片作製機および精密研磨フィルム(#1000、#4000、#8000)を用いて平滑に仕上げ、走査型電子顕微鏡による反射電子像観察および生物顕微鏡による透過光観察を行った。

b 顕微鏡観察の結果と考察

顕微鏡観察で得られた画像を写真2に示す。いずれの土器も、反射電子像における表面の輝度は低い。反射電子像の明暗は、平均原子番号の大小に依存する。切断面の土器胎土と比較して、全体的に輝度が明らかに低い土器表面の黒色物質は、やはり炭素を主体とした有機物質と考えられる。

実験土器2(厚)の試料は、包埋試料の観察においても他の試料より黒色物質が厚く付着している様子が観察された。生物顕微鏡観察では、黒色物質層中に空隙がみられ、加熱時の発泡により付着物に厚みが出たのではないかと考えられる。

実験土器2(薄)の試料は、肉眼的にも松河戸遺跡出土の遠賀川系土器表面の黒色物質と比較的似ていた。顕微鏡観察においても、黒色物質の付着は薄く、松河戸遺跡出土土器と似たような厚みであり、両者はよく似ていると考えられる。ただし、反射電子像で表面を比較すると、

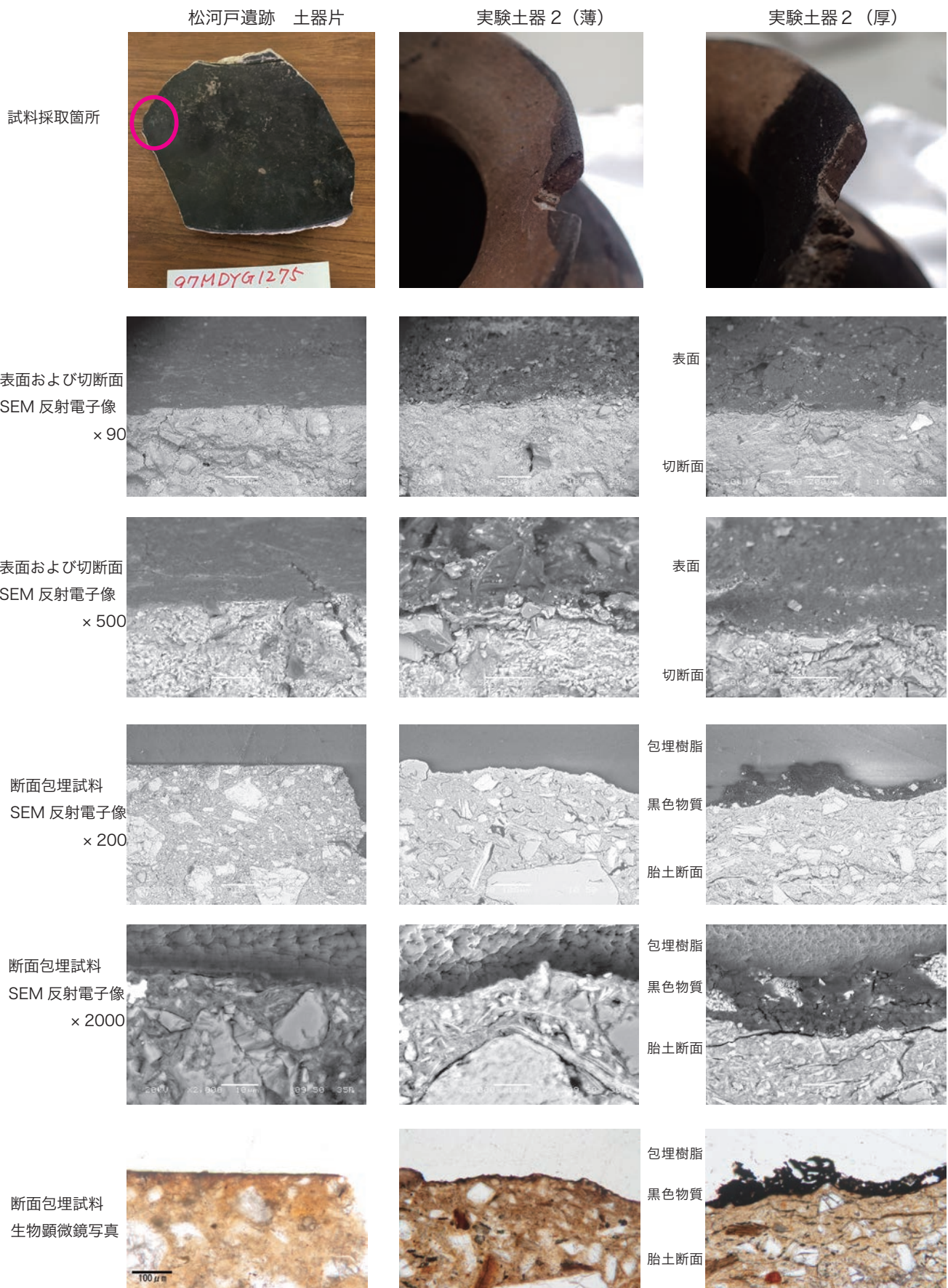


写真 2 出土遺物および実験土器の断面観察写真

表面は松河戸遺跡出土土器の方がより平滑であり、実験土器 2 (薄) はやや粗かった。塗布時の濃度や加熱条件、加熱後の調整などの検証を行う必要があると考えられる。(竹原)

c. 残存脂質分析

図 3 は、パルミチン酸・ステアリン酸の分子レベル炭素同位体組成を、現生日本産生物データと比較して示したものである。図中には、松河戸遺跡の分析結果も表記している。また表 5 は、考古資料および再現された黒色物質に含まれる脂質組成である。

再現実験試料 ACTP-1A、1B からは、 $C_{14:0}$ ～ $C_{26:0}$ までの直鎖飽和脂肪酸と ($C_{14:1}$)、 $C_{16:1}$ 、 $C_{18:1}$ 、 $C_{18:2}$ 、 $C_{20:1}$ 、 $C_{22:1}$ の不飽和脂肪酸が微量検出された。特に、動物性のコレステロールとその分解生成物および、超長鎖炭化水素、ワックス類が検出されたため、植物質の影響も伺える。特徴的なのは、 270°C ないし 300°C 以上に加熱されると生成する環状有機物の APAA- C_{18} が検出されている点である。ACMK-2 から抽出した脂質組成と比較すると、植物質のマーカーとして、超長鎖炭化水素、ワックス類が検出されていないが、植物性のシトステロールとテルペン類が検出されている点は異なるが、動物性のコレステロールとその分解生成物、 270°C ないし 300°C 以上に加熱されると生成する環状有機物の APAA- C_{16} 、 C_{18} が検出されている点はよく似ている。

次に、分析した主要脂肪酸であるパルミチン酸 ($C_{16:0}$)・ステアリン酸 ($C_{18:0}$) の分子レベル炭素同位体組成 ($\delta^{13}\text{C}_{16:0}(\text{‰})$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{18:0}(\text{‰})$) を、現生日本産生物データと比較して、図 3 にプロットした。ACTP-1A は非反芻動物と海棲動物との間の領域にあり、ACMK-2 と傾向はよく似ている。一方、ACTP-1B は海棲動物の領域近傍にプロットされた。したがって、分子レベル炭素同位体組成からみると、再現実験試料の炭化物に含まれていた脂質は、何らかの動物を主体とする脂質と考えられ、植物性脂質よりも動物性脂質の方が強く影響したと考えたと脂質組成のバイオマーカー分析の結果とも大きく矛盾しない。さらに、これら二つの現生試料による再現実験土器からは、水棲動物のバイオマーカーであるイソプレノイド類も検出されて

いないため、海棲動物の影響を強く受けているとも考えにくい。ゆえに、ACTP-1A よりも加熱時間の長い ACTP-1B の方が、より海棲動物領域周辺にプロットされているのは、直火加熱により炭素同位体組成が分別した可能性が示唆される。今後、加熱による同位体分別の可能性に関して、検討していくつもりである。

総じて、再現実験土器と遺跡出土土器の黒色物質から、抽出された脂質を分析してみた所、定量的な結論ではないが、それ程大きな違いはないと考えられる。(宮田)

7. まとめ

今回の分析および実験は、遠賀川系土器に見られる塗布された黒色物質の素材を特定することとその塗布技術の再現を目的としたものである。まず、松河戸遺跡の出土遺物から黒色物質の特定を行なった。宮田による分析の結果、炭素同位体組成から C_3 植物と陸獣を主体とする物質であると推測された。次に脂質分析の結果、飽和脂肪酸・不飽和脂肪酸などが確認され、APAA という不飽和脂肪酸が $270 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 以上に加熱されないと生成しない有機物も含まれていることが注目された。合わせて ACPA という APAA よりも穏やかな加熱条件で生成する有機物も含まれていた。また主要脂肪酸であるパルミチン酸とステアリン酸の分子レベル炭素同位体組成からは、陸獣の領域周辺にプロットされていることから、黒色物質に動物主体とする脂質が含まれていたと考えた。

以上の分析結果から、土器に塗布している黒色物質は、動物性の油脂を土器に塗布して加熱し (APAA 生成)、その後還元状態で吸炭させることで作られたものか、もしくは、煤状のものに膠などをまぜたものを塗布して、加熱したのではないかと仮説が提された。

この仮説を受け、実際の土器の状態を考慮し、岡安が再現実験を行なった。再現実験は、煤を膠に混ぜ、土器表面に塗布した後、加熱するという工程をとった。実験の結果、加熱処理したものは、土器から剥がれることなく、塗膜として維持されることが確認された。

また実験で生成された黒色物質についても、

表5 脂質組成

Sample No.	脂質濃度 μg/g	長鎖炭化水素	飽和脂肪酸	不飽和脂肪酸	グリセリド	長鎖アルコール	イソプレノイド類	ヒドロキシ脂肪酸	二塩基酸	環構造を含む脂肪酸 (APAA)	ケトン	ステロール類	テルペン類	その他の脂質	コメント
ACMK-2	135	-	C _{14:0} C _{15:0} C _{16:0} C _{16:0br} C _{17:0} C _{18:0} , C _{20:0} C _{20:0br} C _{21:0} C _{21:0br} C _{22:0} C _{22:0br} , C _{23:0} C _{23:0br} C _{24:0} C _{24:0br} C _{25:0} C _{25:0br} , C _{26:0} C _{26:0br} C _{28:0} C _{30:0br}	C _{16:1} , C _{18:1} , C _{18:2} , C _{20:1}	-	-	-	-	-	C ₁₆ C ₁₈ ACPA-C ₁₈	-	3-methyl- cholest-5-ene, cholesterol, stigma-3,5-diene, sitosterol	friedilin		FA-C _{16:0} -C _{18:0} 主体,FA- C _{20:0br} -C _{26:br}
ACTP-1A	135	C ₂₂ C ₂₃ , C ₂₄ C ₂₅ , C ₂₇	C _{14:0} C _{14:0br} C _{15:0} C _{15:0br} C _{16:0} C _{16:0br} , C _{17:0} C _{17:0br} C _{18:0} C _{19:0} C _{20:0} C _{21:0} , C _{22:0} C _{23:0} C _{24:0} C _{25:0} C _{26:0}	C _{14:1} ?, C _{16:1} , C _{18:1} , C _{20:1} , C _{18:2}	-	-	-	-	-	C ₁₈	-	cholest-3,5-diene, 3-methoxy- cholesta-5-ene, cholesterol	-	wax: C ₂₈ C ₃₀ , C ₃₂ C ₃₄ C ₃₆	FA-C _{16:0} >FA- C _{18:1} >FA-C _{18:0} 主体
ACTP-1B	21.4	C ₂₇ ?	C _{14:0} C _{15:0} C _{15:0br} C _{16:0} C _{16:0br} C _{17:0} , C _{17:0br} C _{18:0} C _{20:0} C _{21:0} C _{22:0} C _{23:0} , C _{24:0} C _{25:0} C _{26:0}	C _{16:1} , C _{18:1} , C _{20:1} , C _{18:2}	-	-	-	-	-	C _{18(s)}	-	cholest-3,5-diene, 3-methoxy- cholesta-5-ene, cholesterol	-	wax: C ₂₈ C ₃₀ , C ₃₂ C ₃₄ C ₃₆	FA-C _{18:1} >FA- C _{16:0} >FA-C _{18:0} 主体

C_XY:炭素数X,不飽和結合数Y; br=branched; FA 脂肪酸

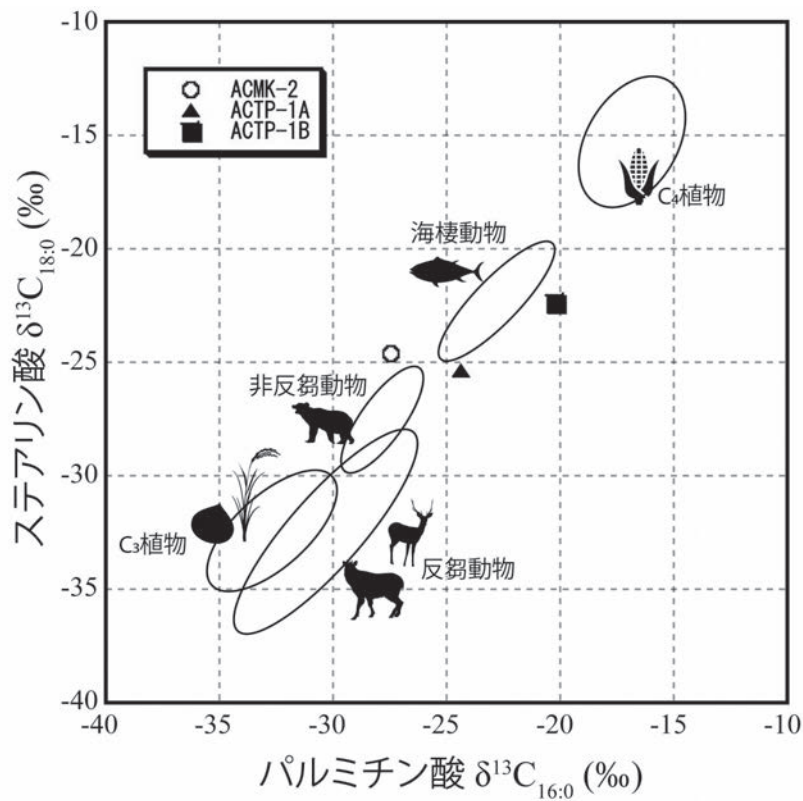


図3. パルミチン酸・ステアリン酸の分子レベル炭素同位体組成を、現生日本産生物データと比較

先の分析と同様に脂質などの分析を行い、合わせて断面構造の観察も行なった。その結果、断面構造は、出土遺物と実験土器では大きな違いが認められなかった。脂質分析では、APAAが生成されている点で、実験と出土土器の一致を見た。ただし、APAAにおいて、実験土器の方が分子量の大きいものが多くみられるという差異が認められた。この差異については、APAAの保存状態の問題であるのか、実験方法もしくは材料によるものかは、現時点では不明である。

今後の課題として、松河戸遺跡以外の遠賀川系土器の黒色物質についても分析を進め、今回のものと比較・検証する必要がある。その際に、材料の違いや技法の類似点や相違点が確認できると考える。もし同じ材料や技術で行われたものと確認できれば、土器の他の要素とともに技術伝播したものである確率が非常に高くなると考えられる。

今回の実験では、APAAの存在に着目し、「膠に混ぜた炭の膜が被熱によって定着する」点を重視し、焼きあがった土器をやや温めて煤と膠

の混合液を塗布した後、炎にかなり近づけて数分間加熱するといった工程を想定して実施した。結果として、塗膜状の物質として定着すること、黒色物質の中に APAA が存在していることが確認できた。今回は、脂質として膠を使って実験したが、今後は、膠の種類を選定したり、またそうした脂質においても、同様の結果になるのか、検証を行う必要があるだろう。また加熱条件の制御、具体的には土器の表面全体を均一に加熱することができるよう、例えば 5cm 角のテストピースなどを使うこと、加熱する温度・土器との距離、脂質と炭素の濃度を同一にして行うなど、実験条件を整えて行う必要があるだろう。今回の実験は、あくまでも一つの可能性を示したのにとどまる。今後、物質中に APAA を生成されるような方法を考案し、実験する必要があるかもしれない。いずれの場合にせよ、実験結果や考古遺物の観察や分析など、科学的

分野と考古学分野の検証を繰り返して、検証してゆく必要があろう。

土器をこのような形で黒色化する技法は、これ以前にも、これ以降にも見られない現象である。どのような背景の下、どのようにして成立した技法なのか、今後は韓半島も含めて、各地域における黒色物塗布技法の状況を調べていくことで、明らかにしていく必要があるだろう。
(岡安・宮田・竹原・堀木)

謝辞

本稿を作成するにあたり、分析資料を提供いただいた春日井市教育委員会文化財課をはじめ、石黒立人氏、村松一秀氏にご協力・ご助言をいただきました。また、科研費学術変革領域研究 (A)(20H05813) の支援を受けました。ここに記して、厚くお礼申し上げます。

引用・参考文献

- Bush RT. And McInerney FA. (2013) Leaf wax n-alkane distributions in and across modern plants: implications for paleoecology and chemotaxonomy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 117, 161-179.
- Correa-Ascencio, M. and Evershed RP. (2014) High throughput screening of organic residues in archaeological potsherds using direct acidified methanol extraction. *Analytical Method* 6, 1330-1340.
- Dobson G., Christie WW. and Sebedio, JL. (1996) Monocyclic saturated fatty acids formed from oleic acid in heated sunflower oils. *Chemistry and Physics of Lipids* 82, 101-110.
- Evershed RP. (2008) Experimental approaches to the interpretation of absorbed organic residues in archaeological ceramics. *World Archaeology* 40 (1), 26-47.
- Evershed RP., Copley MS., Dickson L. and Hansel FA. (2008) Experimental evidence for the processing of marine animal products and other commodities containing polyunsaturated fatty acids in pottery vessels. *Archaeometry* 50 (1), 101-113.
- Hansel FA., Copley MS., Madureira LAS. and Evershed RP. (2004) Thermally produced ω -(o-alkylphenyl)alkanoic acids provide evidence for the processing of marine products in archaeological pottery vessels. *Tetrahedron Letters* 29, 2999-3002.
- Hansel FA. and Evershed RP. (2009) Formation of dihydroxy acids from Z-monounsaturated alkenoic acids and their use as biomarkers for the processing of marine commodities in archaeological pottery vessels. *Tetrahedron Letters* 50, 5562-5564.
- Heron C. and Evershed RP. (1993) The analysis of organic residues and the study of pottery use. *Archaeological Method and Theory* 5, 247-284.
- Horiuchi, A., Miyata, Y., Kamijo, N., Cramp, L. and Evershed RP. (2014) A dietary study of the Kamegaoka culture population during the final Jomon period, Japan. using stable isotope and lipid analyses of ceramic residues. *Radiocarbon* 57, 721-736.
- 堀内晶子・宮田佳樹・上條信彦 (2014) 脂質分析から観えてきた青森県今津遺跡出土縄文土器の用途、日本文化財科学会第 31 回大会要旨集、奈良教育大学、pp. 348-349.
- 工楽善通・沢田正昭 (1985) 弥生土器の黒色化手法について、丁・柳ヶ瀬遺跡発掘調査報告書、兵庫県教育委員会
- 京都帝国大学文学部 (1943) 大和唐古瀬式遺跡の研究、京都帝国大学文学部考古学研究报告第十六冊
- Miyata, Y., Horiuchi, A., Kondo, M., Onbe, S., Yoshida, K., Nagao, S., Paleo Labo AMS Dating Group and Nishimoto, T. (2016) Marine reservoir effects deduced from ^{14}C dates on pottery residues, bones, and molluscan shells from the Hamanaka 2 archaeological site, Rebun Island, Hokkaido, Japan. *Radiocarbon* 58, 755-770.
- 宮田佳樹・堀内晶子・Lucy Cramp・南雅代・中村俊夫・Richard Evershed (2013) 礼文島浜中 2 遺跡出土土器の脂質分析、日本文化財科学会第 30 回大会要旨集、京都大学、pp. 334-335.
- 宮田佳樹・堀内晶子・高田秀樹・中村俊夫 (2015) 土器胎土脂質分析による海獣資源利用の評価—礼文島浜中 2 遺跡、真脇遺跡出土土器など—、日本文化財科学会第 32 回大会要旨集、東京学芸大学、pp. 40-41.
- 岡安雅彦 (2021) 遠賀川系土器の黒色物塗布技法の成立と展開、古文化談叢 86 号。
- Papakosta, V., Smittenberg RH., Gibbs Kevin., Jordan P., Isaksson S. (2015) Extraction and derivatization of absorbed lipid residues from very small and very old samples of ceramic potsherds for molecular analysis by gaschromatography-mass spectrometry (GC-MS) and single compound stable carbon isotope analysis by gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry (GC-C-IRMS). *Microchemical Journal* 123, 196-200.
- 安田博幸・奥野礼子 (1984) 山賀遺跡出土の土器片に塗彩された赤色顔料物質ならびに、彩色土器の黒色地塗物質の分析、山賀 その 3、財団法人大阪文化財センター