考古資料の製塩土器に苦汁は残っているのか？

1　はじめに

平城京から出土する製塩土器は、その多くが層状剥離をおこし、底部付近を欠いた状態で出土する。とくに西大寺食堂院の井戸SE950から出土した製塩土器は、遺存状況が良好であるにも関わらず、底部付近を欠くものがほとんどである。この点については、内容物の塩に含まれる苦汁を吸収したため、土中で風化したか、別の用途に用いられた可能性を指摘した[1)]。

四方を海にかこまれた日本列島の人々は、古来より塩分採取に海の塩を利用し、縄文時代には、すでにその運搬や精製に土器を用いてきたことがわかっている。内陸部の遺跡で、塩の運搬や精製に関わった土器が出土しているが、比較的湿潤な埋蔵環境中で塩そのものが残ることは皆無に等しい。よって、どのような塩が運ばれていたのかは、文字資料や考古資料として残る土器から情報を引き出すしかない。文字資料や遺跡の出土状況から、西大寺食堂院井戸SE950出土の製塩土器（以下、西大寺資料）は、食品加工用に苦汁成分を含む粗塩を多量に運んできたものであると推定してきた[2)]。

最近、珍しく底部まで残る西大寺資料のなかに、白色物質が付着する資料があることを発見した。この白色物質が苦汁成分に由来する何らかの付着物あるいは析出物の可能性があると考え、蛍光X線分析による元素マッピングを試みた。

2　分析に供した試料と機器

分析に供した資料と機器　白色物質を確認した製塩土器は、西大寺資料のうち、Ⅰ-d類に分類する小型の砲弾形を呈するもので、播磨産と推定しているものである（図38）[3)]。分析には、全資料型蛍光X線分析装置（ブルカー社製M６ JETSTREAM）（以下、M６と記す）を用いて資料全体を測定したのち、蛍光X線分析装置（ブルカー社製M４ TORNADO）（以下、M４と記す）にて真空条件での分析をおこなった。

M６による分析結果　はじめに、M６を用いて製塩土器全体の測定をおこなった。測定は、幅広い元素に対応した汎用条件（管電圧：50 kV、管電流：600 μA スポット径：φ580 μm、フィルター：Aparture500）と、大気中ではあるが軽元素の検出効率を考慮した条件でおこなった（管電圧：20 kV、管電流：400 μA、ほかは先の条件と同じ）。図39に、分析した製塩土器と、汎用条件で測定したFeとCaの元素マップを示す。FeとCaは土器胎土の主要元素として知られるが、Feの分布は土器全体にみられるのに対し、Caの分布は土器の下部に集中し、視認できる白色物質と重なっていることがわかる。

なお、海水中には塩化ナトリウム（NaCl）のほか、塩化マグネシウム（$MgCl_2$）や硫酸マグネシウム（$MgSO_4$）、硫酸カルシウム（$CaSO_4$）、塩化カリウム（KCl）などが含まれ、一般的には塩化ナトリウム以外を苦汁と呼ぶ。当初、製塩土器が苦汁成分由来の物質を含んでいるならば、塩素（Cl）や硫黄（S）、マグネシウム（Mg）が検出される可能性を想定していた。本測定条件で、あらかじめ検出可能な軽元素の検討をおこなったところ、これらのうち、塩素（Cl）は検出できることを確認している。今回の測定では、白色物質に塩素（Cl）の有意な検出・分布は認められなかった。

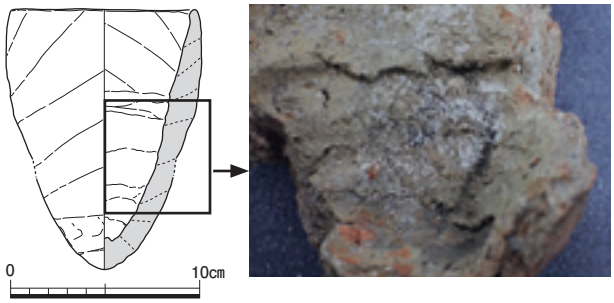

図38　分析した製塩土器（1：4）と付着した白色物質

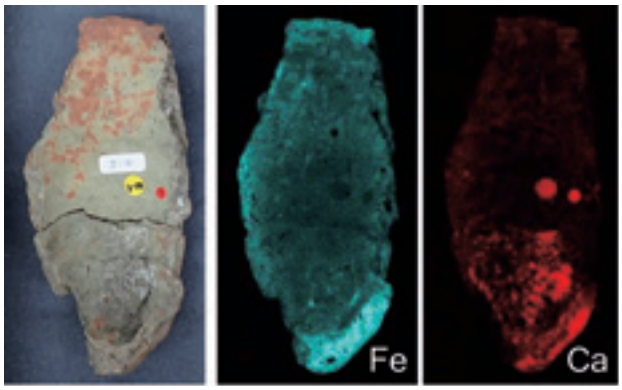

図39　元素マッピングによるFeとCaの分布

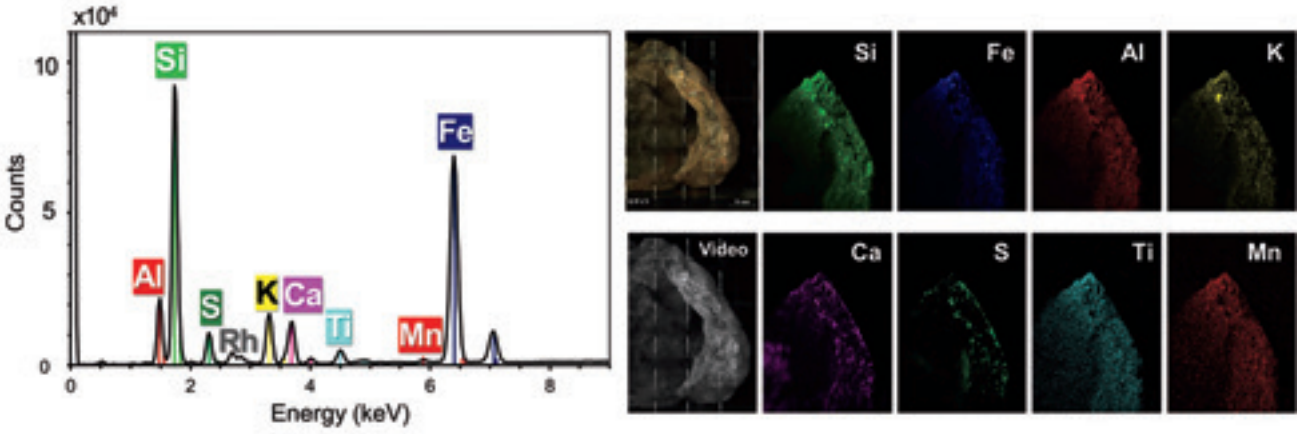

図40　M４による製塩土器の蛍光Ｘ線スペクトルと元素マップ
左：蛍光Ｘ線スペクトル（Rhは管球由来のピーク）　右：可視画像と元素マップ

Ｍ６の分析結果から白色物質はカルシウム（Ca）を含む化合物である可能性が高いことが明らかとなったが、大気での分析に限られたため、マグネシウム（Mg）や硫黄（S）をはじめとする軽元素の確認はできなかった。そこで真空条件での分析が可能なＭ４を用いて、これら軽元素の検討を試みた（管電圧：20 kV、管電流：400 μA、スポット径：φ20 ㎛、フィルター：Aparture500、真空度 2 mbar）。

対象の製塩土器は、白色物質が付着する土器の内側と、検出器との距離が最も近くなる土器の底部断面との高低差が大きい。そのため、Ｍ６よりも焦点距離が短いＭ４では、白色物質に焦点を合わせたデータの取得が困難であった。資料および装置の安全性を考慮して底部付近の断面に焦点をあわせて分析した。Ｍ４による分析エリアから取得したスペクトルを図40左、ケイ素（Si）、鉄（Fe）、アルミニウム（Al）、カリウム（K）、カルシウム（Ca）、硫黄（S）、チタン（Ti）、マンガン（Mn）の元素マップを図40右に示す。断面部分に焦点を当てているため、検討の余地はあるものの、分析結果を検討してみたい。

ケイ素（Si）やアルミニウム（Al）、は土器の主要元素として存在し、概して鉄（Fe）が多いのが一般的な焼き物の組成である。カリウム（K）、カルシウム（Ca）、チタン（Ti）、マンガン（Mn）、ナトリウム（Na）、カリウム（K）なども微量元素として含まれる。このマッピングデータをみると、こういった焼き物に一般的に含まれているケイ素（Si）、鉄（Fe）、アルミニウム（Al）、カリウム（K）、チタン（Ti）、マンガン（Mn）の分布は偏りなく土器胎土中に分布しているようにみえるが、カルシウム（Ca）と硫黄（S）については、分布に偏りが認められ、かつ、その偏りが重なっていることと指摘できる。

さらにＭ６で確認できたカルシウムの偏りと合わせて考えるなら、白色物質はカルシウム（Ca）を主体とし、硫黄（S）の存在から、硫酸カルシウム（$CaSO_4$）の可能性が推察される。この点は次項に言及するが、さらなる検討が必要である。

３　分析結果と今後の課題

かつて近藤義郎氏は、はじめて考古学的に検証がなされた香川県喜兵衛島の発掘調査[4]において、遺構に残る膜状物質は難溶性の硫酸カルシウム（$CaSO_4$）か、それが二酸化炭素と結び付いた不溶性の炭酸カルシウム（$CaCO_3$）と推定した。硫酸カルシウム（$CaSO_4$）は難溶性のとはいえ、常温で0.2%程度は水に溶けるため、水漬け状態の埋蔵環境下では土器表面に残存する可能性は低いと考えていた。しかし、本研究では、予想外に硫黄（S）との親和性を看取することができた。今後の課題としては、白色物質を採取したうえで、Ｘ線回折をおこなうなど、さらに白色物質の特性を追究する必要があると考える。

また、今回分析をおこなった白色物質は、必ずしも製塩土器や焼塩土器によく見る付着物というわけではない。先述のように、接合を試みても、なかなか底部まで復元できる資料が少ないことが多いため、あまり見かけない底部付近の白色物質であるともいえる。むしろ、製塩土器ないし焼塩土器については、その特徴として口縁部の外面付近に吹きこぼれたような痕跡で白色物質が付着することが一般的といえる。その場合の分析結果が待たれるところであるが、その点については、今後の課題としておきたい。　**（神野恵・大迫美月）**

註

1）神野恵「西大寺食堂院の製塩土器」『古代寺院の食を再現する：西大寺では何を食べていたのか』三舟隆之・馬場基編、吉川弘文館、2023。
2）前掲註１文献。
3）神野恵「都城の製塩土器」『塩の生産・流通と官衙・集落』第16回古代官衙・集落研究会報告書、2013の図3-14。
4）近藤義郎『土器製塩の研究』青木書店、1984。