

皮革加工実験礫の残存脂質分析

1 はじめに

脂質（動物や植物の油脂やワックス・タールなど、一般に水に溶けにくい、生物由来の分子の総称）を中心とする過去の有機物を分析することで、当時の人間活動をより良く理解しようとする残存脂質分析の研究事例は、これまで圧倒的に、土器を対象としてきた¹⁾。それは、遺跡における出土普遍性や時期比定の容易さ、また調理という脈絡との結び付けやすさなどの、土器ならではの属性が主な理由と考えられる。しかし近年では、検討の対象とする時代（土器出現以前を射程に入れる）や人間行動の範囲（加熱調理以外の行動についても検討する）をさらに拡大することを目的に、礫や石器への応用も広がっている²⁾。特に、筆者らによる先行研究では、東京都日野市落川・一の宮遺跡から出土した平安時代の「磨痕石」と呼ばれる石器5点を分析し、1試料につき6g程度の試料採取量によって、分析に耐える残存脂質を回収した。

本稿では、同事例のような石器の残存脂質分析をおこなう際の前提として、そもそも皮革加工に用いた実験礫から脂質が検出されるのかどうか、岩石種によりその濃度に変異が生じる可能性があるのか、そして、脂質が検出された場合には残存脂質濃度に使用回数との相関関係がみられるのかを、実験礫を用いた分析により検証した。

2 試料と方法

最初に、皮革加工に用いるための石器を準備した。佐賀県内の露頭で採取された結晶質安山岩の大型母岩から剥片を打ち欠き、外面が風化や汚染にさらされていない部分を注意深く採取して実験用石器とした（図103）。この作業は石器づくりの技術に長けた岩永雅彦氏により、多久市発掘事務所の前庭でおこなわれた。安山岩は火成岩であるので、その内部に何らかの有機物が残存していることは考えにくい。また、比較対象として、東京都内の河川敷で採取した花崗閃緑岩の礫を別途に準備した。実験に用いた石器それぞれの大きさ、石材、動作方向、動作回数は表18の通りである。

これらの石器を用いて、ミョウバン^{なめ}鞣しをおこなった



図103 実験用薄片石器（結晶質安山岩）の製作

牛革から脂をこそげとる裏打ち作業（図104）を、弘前大学にて実施した。結晶質安山岩・花崗閃緑岩それぞれについて、500回、1000回、2000回の3種類の回数で同じ動作を反復しておこなった。ただし、動作の利便性から、その方向性は作業者からみて横方向（結晶質安山岩）と前後方向（花崗閃緑岩）で、統一されていない。また、花崗閃緑岩については、一個体の上面と下面を、それぞれ別の回数で使用した。

残存脂質分析のための試料採取および脂質抽出、分析の手順については、同じく礫を対象とした筆者らによる先行研究³⁾に従った。簡単に記述すると、ダイヤモンドカッターで板状に切断した礫試料を物理的・化学的にクリーニングした後、1試料につき約4～6gを採取し、ジクロロメタンで洗浄した乳鉢・乳棒で粉体化したものを実験に使用した。この粉体に対し、硫酸とメタノールを用いた酸抽出法⁴⁾による残存脂質抽出をおこない、ガスクロマトグラフ質量分析計（島津製作所GCMS-QP2010 Ultra）を用いて分析した。抽出および分析は奈文研にて実施した。測定条件は以下の通りである。

表18 実験用薄片石器の属性と使用回数

実験石器番号	抽出脂質試料ID	長 (cm)	幅 (cm)	厚 (cm)	質量 (g)	石材	動作方向	回数
18-1	NAMESHI002S	7.3	5.0	0.8	27.8	結晶質安山岩	横	1000
18-2	NAMESHI003S	4.8	4.0	0.7	20.6	結晶質安山岩	横	2000
19	NAMESHI001S	8.3	4.1	1.7	66.2	結晶質安山岩	横	500
7-1	NAMESHI005S	8.8	5.3	4.3	263.5	花崗閃緑岩	前後往復	1000
7-2 (上面)	NAMESHI004S	11.5	4.6	4.7	407.1	花崗閃緑岩	前後往復	500
7-2 (下面)	NAMESHI006S	11.5	4.6	4.7	407.1	花崗閃緑岩	前後往復	2000

表19 実験機の残存脂質濃度

抽出脂質試料ID	試料量 (mg)	抽出率 (%)	総脂質 ($\mu\text{g/g}$)	C16 : O ($\mu\text{g/g}$)	C18 : O ($\mu\text{g/g}$)	P/S
NAMESHI001S	4552	69	4.4	1.9	0.9	2.1
NAMESHI002S	4108	66	5.7	2.3	0.5	4.3
NAMESHI003S	4377	67	4.4	1.9	0.5	4.2
NAMESHI004S	6001	69	611.5	232.2	53.2	4.4
NAMESHI005S	6001	65	166.7	89.2	17.2	5.2
NAMESHI006S	6001	80	523.9	215.5	44.4	4.9



図104 実験石器を用いたウシ皮の裏打ち（皮脂をこそぎとる動作）

n -ヘキサン中に溶解させた抽出試料 $1\mu\text{l}$ を、スプリットレス注入法により、注入口温度 300°C で導入した。カラムはフロンティアラボ社製 Ultra ALLOY-5 ($30\text{m} \times 0.25\text{mm}$, 膜厚 $0.25\mu\text{m}$) を用いた。カラム温度は 50°C で2分間保持したのち、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で 325°C まで昇温し12分間保持した。 m/z 50から800までのスペクトルを獲得し、測定時間は44.5分である。注入口温度は 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 $3.00\text{mL}/\text{min}$) を用いた。

残存脂質濃度は、ヘキサトリアコンタン (C_{36} アルカン)

を用いた内部標準法（既知濃度の内部標準物質と対象成分の強度比）により算出した。

3 結果

分析したすべての試料から残存脂質が確認された (表19)。出土土器から抽出された脂質の解釈可能濃度の目安は $5\mu\text{g}^5)$ とされ、2例がこれをわずかに下回るが、この目安をあきらかに土器よりも多孔性の低い石器にも適用するかどうかには検討の余地がある。

抽出作業の最初の段階で注入する内部標準であるテトラトリアコンタン (C_{34} アルカン) と、抽出の最終段階で注入する内部標準であるヘキサアコンタン (C_{36} アルカン) の強度比を、目安のため抽出率として示した。これによると、本実験による残存脂質の抽出率は、約65~80%と推定される。

主な検出化合物は、酸抽出の過程でメチルエステル化した遊離飽和脂肪酸 (C_{14-18}) および遊離不飽和脂肪酸 (C_{16-18})、ジカルボン酸 (C_{7-9}) である (図105)。検出された脂質の総量は、結晶質安山岩では平均値が $4.8\mu\text{g}^{-1}$ であるのに対し、花崗閃緑岩では平均値が $434.0\mu\text{g}^{-1}$ と、100倍程度の大きな差がみられた (図106)。

一方、作業回数については、500回、1000回、2000回

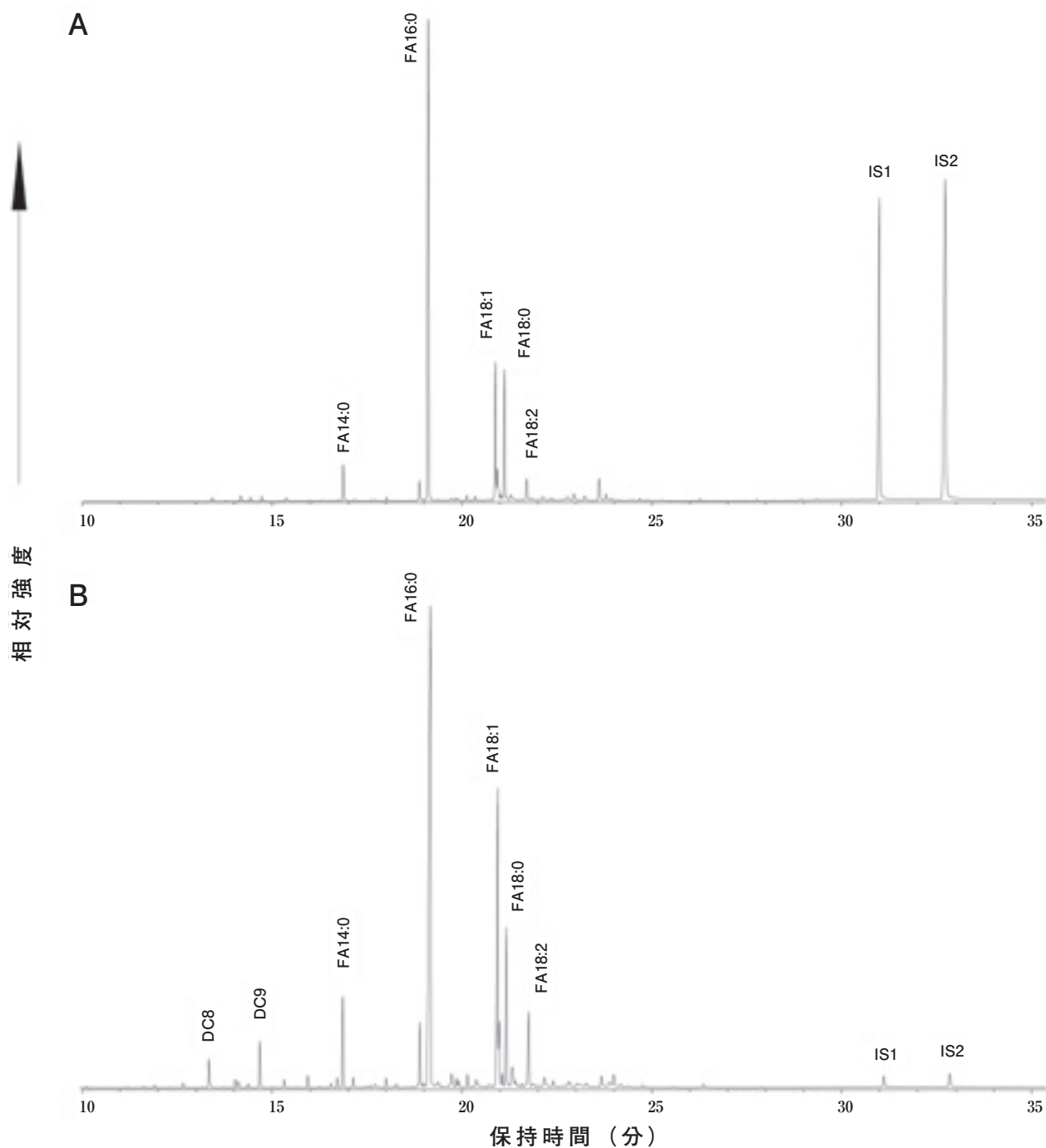


図105 実験碟から抽出した試料の部分クロマトグラム。A：NAMEISHI003SAE、B：NAMEISHI005SAE。FA：遊離脂肪酸、FAx:yは、炭素数x、二重結合の数yを表す。DC：ジカルボン酸、IS1：テトラトリアコンタン、IS2：ヘキサトリアコンタン

作業した個体を比較した。その結果、結晶質安山岩では1000回作業した石器、花崗閃緑岩では500回作業した石器にもっとも高濃度の残存脂質が認められたことから、作業回数の多寡と残存脂質濃度との相関関係は見出せな

かった。また、パルミチン酸とステアリン酸の強度比(P/S比)については、同一の対象物であるにも関わらず値にバラつきがみられ、特に結晶質安山岩の試料で2倍以上の値の差が確認された。

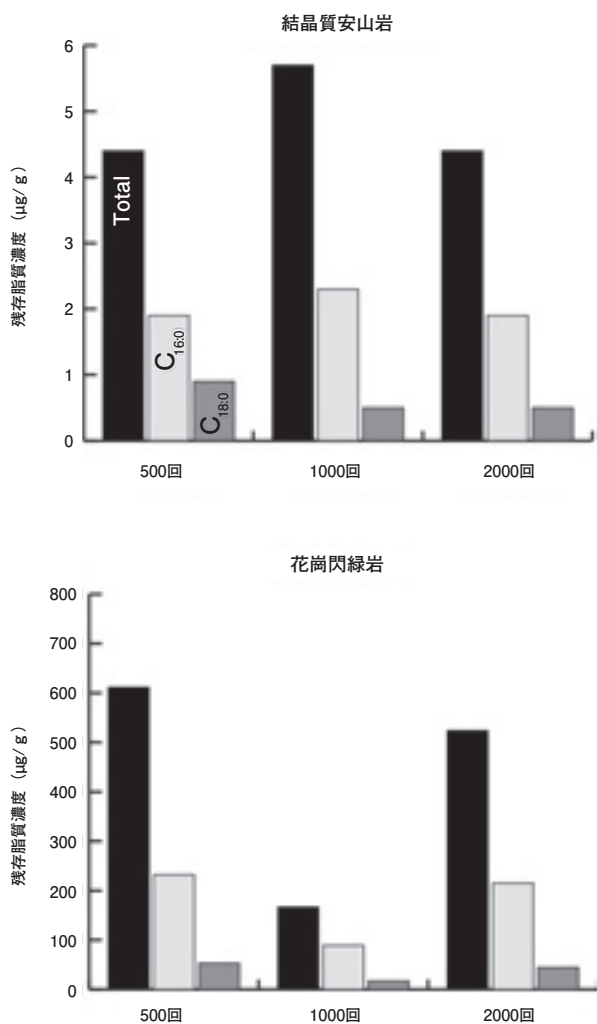


図106 残存脂質相対強度の比較

4 考察にかえて

実験に使用する前には他の対象物に接していなかった石器の内部から、石器による作業対象物に由来されると考えられる脂質を検出した意義は極めて大きい。なぜ岩石中に有機物が保持・残存し得たのかを、岩石や鉱物の微細構造の観点からもあきらかにしていく必要がある。これについては、リュキャンらが実験研究の分析をもとに、脂肪や血液が毛細管現象によって鉱物マトリックスの内部に浸透することをあきらかにしているのが示唆的である⁶⁾。

一方、P/S比については、4以上の値を、植物を識別する目安として使用することもある⁷⁾。しかしウシの脂を対象とした本結果は、6点中5点で4以上の値を示すとともに、同一対象に由来するP/S比があきらかに異なる

値を示した。異なる炭素数の脂肪酸の強度比を由来となる有機物の識別に使用する際には、極めて慎重な判断が必要であることを、改めて示すものといえる。

また、加熱調理をとまなわれない場合でも、繰り返しの使用によって岩石の内部に有機物が残存するという事は、さまざまな活動の痕跡に関わる有機物が今後の研究によって抽出・同定される可能性を拓く知見といえる。

最後に、礫中の残存脂質濃度が使用頻度や回数に対応するかどうかについては、今回の実験では少なくともこれを支持する結果は得られなかった。ただし、今回の結果で観察された残存脂質濃度の差の原因が岩質によるものであるのか、動作方向（前者が横方向、後者が前後方向）であるのか、あるいは他の原因によるものなのかは不明である。今後、より厳密にコントロールされた条件下での実験によってあきらかにしていきたい。

(庄田慎矢・鈴木美穂・上條信彦／弘前大学・植月 学／帝京大学)

謝辞

本稿は、科学研究費補助金(22H00722、21H04370)による成果の一部である。また、本研究の実施にあたりご協力くださった岩永雅彦、寒川朋枝、村上夏希、八重垣幸絵、田尻理恵、永瀬康博、算用子眞充、佐々木萌、八木澤佳穂の各氏に感謝いたします。

註

- 1) 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』43、79-89頁、2017。
- 2) 庄田慎矢ほか「古代遺跡出土の磨痕石に遺された残存脂質」『紀要 2022』32-33頁。
庄田慎矢・保坂康夫「集石炉と調理行動を結びつける」『考古学ジャーナル』784、3-4頁、2023。
Lucquin, A. Étude physico-chimique des méthodes de cuisson pré et protohistorique. Diss. Université de Rennes 1, 2007.
Chasan *et al.* Foodways of an agro-pastoral community: Organic residue analysis of pottery and stone vessels at Middle Chalcolithic Tel Tsaf. *Journal of Archaeological Science: Reports* 43: 103491, 2022.
- 3) 註2文献 庄田ほか2022。
- 4) Craig, O. E. *et al.* Earliest Evidence for the Use of Pottery. *Nature* 496 (7445), 2013.
- 5) 註4文献。
- 6) アレクサンドル＝リュキャン・庄田慎矢「欧州旧石器時代の焼石調理の考古生化学」『考古学ジャーナル』784、5-8頁、2023。
- 7) Dunne J *et al.* Making the invisible visible: tracing the origins of plants in west African cuisine through archaeobotanical and organic residue analysis. *Archaeol Anthropol Sci* 14:30, 2022.