

古代土器から見つかった予想外の物質 — 残留有機物分析の課題 —

堀内 晶子¹⁾・宮田 佳樹^{1,2,*)}・リチャード エバーシェッド³⁾

●キーワード：残留有機物 (organic residue), 土器 (pottery), 化学分析 (chemical analysis), GC-MS, 不純物 (impurity)

1. はじめに

考古学の分野に化学分析が導入されてからすでに半世紀以上になる。特に残留有機物の化学分析は、そもそも環境中で分解しやすい有機物質がどれくらい安定に残留できるのか、本当に古代の情報を正確に反映できるのか、あるいは土壌中豊富に存在する様々な有機物質や現代の有機物質が混入しているのではないかなど、などの一般的な不安があった。しかし、近年の分析機器、特にガスクロマトグラフ・マススペクトロスコーピー (GC-MS) の進歩に伴い、微量であっても信頼性の高い情報をもたらせる事ができるようになったことで、さまざまな古代試料に残留する有機物質のデータが蓄積されてきた。また、どのような分析手法を用いて、どのような物質を分析対象とすれば信頼あるデータが得られるかを、モデル実験や分解生成物の同定等の研究を通して検討されるようになり (Evershed: 2008a とその引用文献など)、残留有機物分析の有効性が確立されてきた (Evershed: 2008b とその引用文献, Brown・Brown: 2011 とその引用文献など)。

特に多孔質で浸透性の高い土器は吸着性および保持性に優れているため、付着した古代の有機物を現在に残す非常に有効な手段となっている。しかし、土器に保持さ

れている有機物質は、当時の動植物に由来するもののみならず、埋没中から出土後分析するまでの間に吸着された他のあらゆる有機物質を含む混合物と考えられる。しかし、混合物に含まれる個々の有機物を分離同定し、動植物に特異的な物質を同定できれば、それを指標 (バイオマーカー) として、古代の動植物原料/素材を推定することができる (Regert et al.: 2003 など)。たとえば、植物固有のテルペン類、ハチ蠟など特異的なワックス類、高等植物の葉表面の長鎖アルカン類、様々なステロール類等があげられる (Evershed: 2008b とその引用文献)。さらに、不安定な物質であっても、分解過程が明らかな安定分解生成物が同定できれば、その起源となる物質を特定することができる (Evershed et al.: 1995, Dudd et al.: 1998 など)。例えば魚などに多く含まれている多価不飽和脂肪酸は容易に分解されることが知られているが、加熱 (つまり調理) すると芳香環を含む脂肪酸に変換される事がモデル実験で立証されている。古代土器にも同様の芳香環を含む脂肪酸が検出された事から、その古代土器は多価不飽和脂肪酸を多く含む食品、たとえば魚類、海獣類などの調理に用いられた可能性が報告されている (Hansel et al.: 2004)。

また、生体内に存在する有機物の同位体比は、生体内での物質の機能や生合成、代謝、分解等、生物が持つ固

¹⁾ 国際基督教大学教養学部 〒181-8585 東京都三鷹市大沢3-10-2

²⁾ 名古屋大学年代測定総合研究センター 〒464-8602 愛知県名古屋市千種区不老町

³⁾ Organic Geochemistry Unit, School of Chemistry, University of Bristol, Bristol, BS81 1TS, UK

^{*)} 金沢大学低レベル放射能実験施設 〒923-1224 石川県能美市和気町オ 24

らも検出したということは、この地域の伝統だったのだろうか。

しかしよく考えてみると、果たして不安定な二重結合を含む abietic acid や isopimaric acid , さらに揮発性の高いエステルである 2-methyldehydrodiacetic acid などが長い年月を経ても残っているのだろうかという疑問が生じた。今回検出された isopimaric acid のような不安定な二重結合を持つテルペノイドは現存のマツ種子には含まれているが、古代マツ種子には含まれていないとの報告もある (Otto et al. : 2007)。そこで、他の試料のスペクトルを丁寧に解析してみると、同様の成分が広島県沖浦遺跡から出土した古墳時代以降の製塩土器からも検出されたのである。時代も用途も異なる 2 種類の土器から同じ松脂成分が検出されたという事は、何か問題がありそうであった。両者の共通点を探してみると、両方とも長期間木製の箱に保管されていたことが分かった。そこで、保管用の木製箱の樹脂成分が長い年月を経て少しずつ気化し土器に吸着されたとの結論に至ったのである。この例は、「はじめに」で示した、分析結果の妥当性の検討の重要性をまさに示した結果となった。

実際に松脂が使われていて後からの吸着が無いのか、松脂が使われていたと同時に後からの吸着も有るのか、あるいは後からの吸着だけなのかの識別は、なかなか難しい。実際に松脂が使われていたのであれば、今回確認できた樹脂成分以外にも安定な気化しにくい成分が同時に検出できるであろう (Jerković et al. : 2011, Otto et al. : 2007)。後からの吸着は、同じ保管条件に置かれた松脂を使っていないと思われる土器片を同時に分析し、不安定な松脂成分が殆どの土器片から検出されれば、後からの吸着の可能性が高いと考えるのが妥当であろう。

その他にも製塩土器から日焼け止めクリームに含まれている 2-ethylhexyl-3-(4-methoxyphenyl)-2-propenoate (通称 Parsol-MCX) を検出した事もあり、暑い日差しの下で、できるだけ日に焼けないようにと日焼け止めクリームを塗って発掘作業する人々の姿が目に見える

ようである。また、食後にバターを触った手を十分洗わないで実験をしたために異常に高濃度のコレステロールが検出された例や、抗生物質が検出された例もある。

4. おわりに

現代の合成化学物質であれば、疑いなく発掘後の混入物であることが明らかであるが、意外な物質が含まれている場合や含まれている可能性はあっても極端な量である場合は、まず疑ってみる態度が研究者として大切ではないかと考えている。20 年前、土器内部に視覚的には確認できない古代の調理時の痕跡が有機物として残っている事をなかなか受け入れてもらえなかった。しかし、今では土器に残された有機物は、過去の情報を伝える有効な手段として定着している。結論を出す際には総合的な判断が必要であるが、物質吸着性の高い土器は、土器がたどった歴史の遍歴が記録された貴重な試料であり、これまで予測していなかった古代の貴重な情報が脂質以外にも残されている可能性があるだろう。今後の土器分析の発展が楽しみである。

謝 辞

縄文土器を提供して下さった国際基督教大学 R.Wilson 教授と林徹氏、製塩土器を提供して下さった藻塩の会代表、蒲刈古代製塩遺跡復元展示館の松浦宣秀初代館長に謝意を表す。この報告は日本学術振興会科学研究費補助金 (基盤研究 C) 「製塩土器の科学的研究 (H19~H22)」, 代表者:堀内晶子 (19500870) 及び、(若手研究 B) 「飛行時間型二次イオン質量分析法を用いた古代人の食に関する研究」代表者:宮田佳樹 (22700845) の研究成果の一部である。

本論文は 2010 年 6 月に筑波大学で開かれた日本文化財科学会第 28 回大会においてポスター発表した内容に加筆したものである。

引用文献

- Brown, T. and Brown, K. 2011 "Biomolecular Archaeology: An introduction" Willy-Blackwell
- Colombini, M.P., Modugno, F. and Ribechini, E. 2005 "Direct exposure electron ionization mass spectrometry and gas chromatography/mass spectrometry techniques to study organic coatings on archaeological amphorae" *Journal of Mass Spectrometry* 40 pp.675-687
- Dudd, S.N., Regert, M. and Evershed, R.P. 1998 "Assessing microbial lipid contributions during laboratory degradations of fats and oils and pure triacylglycerols absorbed in ceramic potsherds" *Organic Geochemistry* 29 pp.345-1354
- Regert, M., Garnier, N., Decavallas, O., Cren-Olive, C. and Rolando, C. 2003 "Structural characterization of lipid constituents from natural substances preserved in archaeological environments" *Measurement Science and Technology* 14 pp.1620-1630
- Evershed, R. P. 1993 "Biomolecular archaeology and lipids" *World Archaeology* 25 pp.74-93
- Evershed, R. P., Stott, A. W., Raven, A., Dudd, S. N., Charters, S., and Leyden, A., 1995 "Formation of long-chain ketones in ancient pottery vessels by pyrolysis of acyl lipids" *Tetrahedron Letters* 36 pp.8875-8878
- Evershed, R. P. 2008a "Experimental approaches to the interpretation of absorbed organic residues in archaeological ceramics" *World Archaeology* 40 pp.26-47
- Evershed, R. P. 2008b "Organic residue analysis in archaeology: The archaeological biomarker revolution" *Archaeometry* 50 pp.895-924
- Evershed, R. P. 2009 "Compound-specific Stable Isotopes in Organic Residue Analysis in Archaeology" In: Colombini, M. P. and Modugno, F. (eds.) "Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology" John Wiley and Sons pp. 389-432
- Hansel, F. A., Copley, M. S., Madureira, L. A. S. and Evershed, R. P. 2004 "Thermally produced omega- (o-alkylphenyl) alkanolic acids provide evidence for the processing of marine products in archaeological pottery vessels" *Tetrahedron Letters* 45 pp.2999-3002
- Jerković, I., Marijanović, Z., Gugić, M. and Roje, M. 2011 "Chemical profile of the organic residue from ancient amphora found in the Adriatic Sea determined by direct GC and GC-MS analysis" *Molecules* 16 pp.7936-7948
- Lichtfouse, E. 2000 "Compound-specific isotope analysis. Application to archaeology, biomedical sciences, biosynthesis, environment, extraterrestrial chemistry, food science, forensic science, humic substances, microbiology, organic geochemistry, soil science and sport" *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 14 pp.1337-1344
- Otto, A., Simoneit, B. R. T. and Wilde, V. 2007 "Terpenoids as chemosystematic markers in selected fossil and extant species of pine" *Botanical Journal of the Linnean Society* 154 pp.129-140
- Rever, E.A. and Hart, J.P. 2008 "Pine resins and pottery sealing: Analysis of absorbed and visible pottery residues from Central New York State" *Archaeometry* 50 pp.999-1017

(2012年12月12日受付, 2013年5月25日受理)

Unexpected Compounds in Archaeological Pottery: Issues of Organic Residue Analysis

Akiko HORIUCHI¹⁾, Yoshiki MIYATA^{1,2,*} and Richard EVERSLED³⁾

¹⁾ College of Liberal Arts, International Christian University, Osawa 3-10-2, Mitaka-shi, Tokyo 181-8585, Japan

²⁾ Center for Chronological Research, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8602, Japan

³⁾ Organic Geochemistry Unit, School of Chemistry, University of Bristol, Bristol, BS8 1 TS, UK

^{*} Low Level Radioactivity Laboratory, Kanazawa University, Waki-cho O 24, Nomi-shi, Ishikawa 923-1224, Japan

Organic residue analysis of ancient pottery is an important means of investigating past human activities such as pottery usage and diet. With advances in analytical techniques and instrumentation, many biomarkers have been identified from the lipid extracts recovered from fragments of ancient pottery, indicating the origins of the contained substances. From compound-specific isotope studies of present and ancient lipids, organic compounds commonly found in nature also serve as fingerprints to determine their specific origins. Decomposition studies of unstable compounds provide evidence for the presence of unstable compounds in the past when decomposition products are identified. However, care must be taken when considering data. Because of high absorbability, pottery not only retains ancient substances but also carries compounds that reflect its entire history. Compounds leaching from the soil and substances adhering during excavation, transportation, and laboratory work are all included with the extracted lipids. Therefore, researchers must be aware of subsequent adsorptions to avoid misguided conclusions and assure the relevance of the analysis. Furthermore, the significance of detected compounds must be judged carefully based on conditions such as the archaeoenvironment, stability, and reactivity of the compounds, the presence of substances, and the ratios of substances expected to co-exist. Although unnecessary contamination should be avoided as much as possible, a small inclusion of unexpected compounds may not be problematic if researchers can distinguish them from those of ancient origin. Based on our experience, we present examples of predictable and unpredictable compounds found unexpectedly in the organic residues of archaeological pottery. The possible sources of these compounds and suggestions to avoid incorporation and misjudgment are discussed. Pottery is a valuable resource that maintains evidence of its entire history. In the near future, we may be able to extract further precious information from compounds stored within the ceramics.