

平成 23 年 6 月 1 日現在

機関番号：32615

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2010

課題番号：19500870

研究課題名（和文） 製塩土器の科学的解析

研究課題名（英文） Scientific analysis of salt-making pottery

研究代表者

堀内 晶子（HORIUCHI AKIKO）

国際基督教大学・教養学部・上級准教授

研究者番号：60052289

研究成果の概要（和文）：

塩は水溶性である為、古代土器には塩が残らないと考えられてきた。しかし、我々は水に溶け出さずに土器マトリックス内に強く保持されている塩化物イオン（Cl<sup>-</sup>）が残留する事を明らかにし、フッ化物イオンと置換することにより Cl<sup>-</sup>を土器から抽出できる手法を実験製塩土器を使って確立することができた。また、この手法が古代製塩土器の同定に応用できることを示した。さらに、古代から行われていた製塩手法である素水法（単純に海水を加熱濃縮）と藻塩法（藻を使って作った灌水を濃縮）を識別する為に、海水中及び藻に生息する珪藻に含まれているステロール類を調べる事が有効であることを、実験製塩土器を用いて明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Because salt is soluble in water, it has been thought that any trace of salt will not remain in ancient pottery. However, we have identified strongly bound chloride (Cl<sup>-</sup>), un-dissolved in water, remaining in the pottery matrix, and demonstrated that strongly bound Cl<sup>-</sup> can be extracted with fluoride ion. This methodology is successfully applied to identify ancient salt-making pottery. Moreover, from the analysis of simulated salt-making potteries, identification of oceanic sterols and sterols from diatoms known to inhabit on the surface of algae, were found to be capable of distinguishing different salt-making methods, Soshi-ho (simply concentrate seawater by heating) and Moshio-ho (use algae to pre-concentrate seawater prior to heating).

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2009年度	400,000	120,000	520,000
2010年度	400,000	120,000	520,000
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：有機化学、分析化学

科研費の分科・細目：文化財科学・文化財科学

キーワード：土器、製塩、化学分析、ステロール、塩化物イオン

## 1. 研究開始当初の背景

塩は脂質、蛋白質、デンプン、ビタミン等と共に人間が生きてゆく上で欠かす事のできない主要成分の一つである。従ってどの文明でも、必ず塩を確保する手段が確立されていた。周りを海で囲まれている日本では、古代から塩を海から効率よく得るため様々な手法が取られており、古代から現代にいたるまで、製塩は日本の重要な文化の一つになっている。最古の手法は土器を使って海水を濃縮する方法で、縄文時代から塩田が広がる平安時代まで、全国各地の遺跡から大きさも形も異なる様々な製塩土器が出土し、多くの考古学的研究が報告されている。製塩土器とされる土器は海岸から遠い内陸部や高台に立地する遺跡からも出土しており、それらが実際に製塩に用いられていたのかなど、製塩土器にはまだ不明な部分も多い。

土器を用いた日本の製塩方法は大きく分けて海水を単純に煮詰めて塩濃度を高める素水法と、より効率よく塩を集めるため藻を使って予め海水を濃縮した鹹水を土器で煮詰める藻塩法が知られている。製塩手法は人口が増加し、塩の需要が大きくなると共に効率性を求めて変化すると推測される為、手法の同定は地域の文化や人口の推移を推測する手段にもなると考えられる。実際に人口が増加した古墳時代から平安時代の愛知県松崎遺跡から出土した土器内部から海藻などに付着する珪藻が多数確認され、海藻を使って海水を濃縮した灌水から塩を作っていた事が示唆されているが、珪藻は製塩遺跡土壌からも見つかる為問題も多い[1]。

このように、製塩土器の科学的研究は待望されていたが、塩は容易に水に溶けるため、土壌中の土器にそのまま残留することは難しいと考えられていた。Flad等の走査型電子顕微鏡エネルギー分散型分光分析法を用いた中国の製塩土器分析が唯一の報告であった[2]。

[1] 森勇一, 「珪藻分析によって得られた古代製塩についての一考」, 考古学雑誌, 76, 62-75, 1991

[2] Flad, R., Zhu, J., Wang, C., Chen, P., von Flakenhausen, L., Sun, Z., Li, S., 2005. Archaeological and chemical evidence for early salt production in China. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 102, 12618-12622.

## 2. 研究の目的

(1) 実験製塩土器（古代同様と考えられる手法で塩を作った際に使用した現代の土器）

を用いて、製塩土器を化学的に同定する手法を新たに開発する。

(2) 実験製塩土器を用いて、製塩土器を用いた製塩手法を化学的に検討する方法を新たに開発する。

(3) 上記開発方法を遺跡出土土器に応用し、開発した手法の妥当性を検討する。

## 3. 研究の方法

(1) 製塩土器の化学的同定方法に関して

① 製塩過程で海水を濃縮した事を示す海水由来のステロール類をバイオマーカーとして gas chromatography (GC) または gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) で分析した。試料は実際に素水法で塩を作った実験製塩土器を用いた。

② 土器胎土に吸着・残留している塩の主成分である塩化物イオン(Cl<sup>-</sup>)を、土器胎土の主成分であるシリケートと親和性の高いフッ化物イオン(F<sup>-</sup>)と置換し、溶出した保持性Cl<sup>-</sup>を塩化物イオン選択電極で測定した。試料は実際に素水法で塩を作った実験製塩土器を用いた。

(2) 製塩手法の化学的同定方法に関して

素水法と藻塩法の識別の方法として、藻に付着生息する事が知られている珪藻由来のステロールの1種である brassicasterol の検出率を gas chromatography (GC) または gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) を用いて求め指標とした。試料は素水法と藻塩法で塩を作った2種類の実験製塩土器を用いた。

(3) 上記開発分析方法の適応

新たに開発した分析手法が古代の土器に適応できるかを確認するため、下記の試料を分析した。

① 古代製塩土器の例として製塩遺跡として知られている岡山県広江・浜遺跡出土の師楽式土器

② 古代非製塩土器の例として東京都武蔵野台地に位置する国際基督教大学(ICU)構内遺跡出土の縄文土器(加曾利E式)

③ 同一遺跡から出土した製塩と非製塩土器の識別検討として岡山県沖浦遺跡出土製塩土器、非製塩土器及び未使用の製塩土器

## 4. 研究成果

(1) 実験製塩土器を用いた製塩土器の化学的同定手法の開発

- ① 海水由来のステロール類の検出：海水中に微量存在することが知られているステロール類が海水を繰り返し濃縮させた素水法製塩実験土器から検出された。特に褐色海藻に多く存在する fucosterol が検出され、fucosterol が海水濃縮のバイオマーカーになる可能性を示した（発表 5 参照）。
  - ② 土器に塩の主成分の一つである  $\text{Cl}^-$  が残留する可能性と  $\text{Cl}^-$  の検出：粉碎した実験製塩土器片に残留する水に溶け出す可能性のある  $\text{Cl}^-$  を蒸留水で抽出し、検出限界以下になるまで除いた後、 $0.28 \text{ M NH}_4\text{F}$  水溶液で再度抽出すると水に溶けずに土器の胎土マトリックス内に強く保持されていた（保持性） $\text{Cl}^-$  が改めて回収された。この結果から、これまで水によく溶けるため土器に残留しないと考えられてきた塩（ $\text{NaCl}$ ）の一部が土器胎土内に捕獲され、残留している事が明らかになった。 $\text{Cl}^-$  の定量には F 存在下でも使用する事ができる塩化物イオン選択電極が有効であることがわかった（発表 4、雑誌論文 1 参照）。
- (2) 製塩手法の化学的同定方法
- 素水法と藻塩法の識別：素水法と藻塩法で製塩を行った 2 種類の実験製塩土器に残留するステロール類を比較すると、素水法実験製塩土器からは検出限界以下であった brassicasterol が、藻塩法実験製塩土器からフコステロールと共に検出された。Brassicasterol は全ステロール類の約 15% を占めていた。従って、藻に付着生息する珪藻由来の brassicasterol が素水法と藻塩法の識別に有効であることがわかった（発表 3 参照）。
- (3) 保持性  $\text{Cl}^-$  測定手法の古代土器への適応
- ① 古代製塩土器の例：分析した岡山県広江・浜遺跡出土師楽式土器 5 点の土器片の内、4 点の土器胴部試料からは実験製塩土器底部と同等量の保持性  $\text{Cl}^-$  が回収できた。残りの 1 点は土器口縁部にあたり、胴部の約 1/5 量であった。実験製塩土器も土器胴部と口縁部の残存保持性  $\text{Cl}^-$  量を比較すると口縁部が少なく（口縁部 > 底部 >> 胴部）、古代土器でも実験土器と同様の  $\text{Cl}^-$  分布を示す事がわかった。この結果から、開発した  $\text{Cl}^-$  検出手法が古代土器に適応できることが明らかになった（発表 4、雑誌論文 1 参照）。
  - ② 古代非製塩土器の例：分析した ICU 構内遺跡出土縄文土器 3 点のすべて

の土器片（胴部）から、水に溶け出す非保持性  $\text{Cl}^-$  が検出された。しかし、土器内部に炭化物を有する調理用と思われる土器片のみから、保持性  $\text{Cl}^-$  が実験製塩土器の口縁部と同等量検出され、残りの 2 点は検出限界以下であった。非保持性  $\text{Cl}^-$  は土壌からの浸透、調理用土器片の保持性  $\text{Cl}^-$  は食物そのものか調味料として使われた塩から由来するものと考えられるが、さらなる検討が必要である（発表 4、雑誌論文 1 参照）。

- (4) 同一遺跡から出土した製塩と非製塩土器の識別検討：岡山県沖浦遺跡出土製塩土器、非製塩土器及び未使用の製塩土器

製塩土器の保持性  $\text{Cl}^-$  平均値は  $0.581 \pm 0.291 \text{ mg Cl}^- \text{ g}^{-1} \text{ pottery}$ 、非製塩土器は  $0.040 \pm 0.034 \text{ mg Cl}^- \text{ g}^{-1} \text{ pottery}$ 、未使用の製塩土器は  $0.025 \pm 0.010 \text{ mg Cl}^- \text{ g}^{-1} \text{ pottery}$  であり、統計的には製塩土器を識別することが可能であることがわかった。しかし特に製塩土器は最高値 ( $1.487 \text{ mg Cl}^- \text{ g}^{-1} \text{ pottery}$ ) と最小値 ( $0.061 \text{ mg Cl}^- \text{ g}^{-1} \text{ pottery}$ ) の差が大きく、保持性  $\text{Cl}^-$  値の小さい製塩土器は非製塩土器と保持性  $\text{Cl}^-$  値のみで識別することは困難であった。保持性  $\text{Cl}^-$  量は実験製塩土器においても、土器の部位によって最高 20 倍もの差が確認されており、分析試料の選択に注意が必要であると共に分析結果の解釈を複雑化させていることが明らかとなった（発表 1、発表 2、雑誌論文 1 参照）。

- (5) 今後の課題

- ①  $\text{Cl}^-$  が保持される条件と機構を解明する。
- ② 異なった i) 胎土の成分と構造、ii) 塩水（たとえば塩泉）iii) 濃縮方法を使った灌水、等の条件を持つ試料を用いて本手法の可能性と限界を求める。
- ③ 保持性  $\text{Cl}^-$  とステロール類を含む脂質の関係性を検討し、製塩土器の相補的判別能を検討する。
- ④ 日本各地ならびに世界の製塩土器形式を持つ土器を分析し製塩土器を化学的に同定すると共にその結果から塩の流通を検討し古代の生活環境を復元する。

## 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計1件）

- ① Horiuchi, A., Ochiai, N., Kurozumi, H. and Miyata, Y., Detection of chloride from pottery as a marker for salt: a new analytical method validated using simulated salt-making pottery and applied to Japanese ceramics, *Journal of Archaeological Science*, 掲載決定, 査読有

〔学会発表〕（計5件）

- ① Horiuchi, A., Ochiai, N., Kurozumi, H. and Miyata, Y., A new method for identification of salt from ancient pottery, The Association for Environmental Archaeology Annual Conference, International Research Center for Japanese Studies, 1<sup>st</sup>-3<sup>rd</sup> Dec. 2010, Kyoto.
- ② 堀内晶子, 宮田佳樹, 黒住仁美, 「製塩土器は化学分析で同定できる」, 日本文化財科学会第27回大会, 2010年6月26-27日, 関西大学.
- ③ 堀内晶子, 鷹野康志, 宮田佳樹, 「ステロールを用いた製塩方法の識別: 実験製塩土器を用いた素水法と藻塩法の区別」, 日本文化財科学会第26回大会, 2009年7月11-12日, 名古屋大学.
- ④ 堀内晶子, 落合暢夫, 宮田佳樹, 「土器に残存する塩の検出方法の開発: 製塩土器の同定に向けて」, 日本文化財科学会第25回大会, 2008年6月14-15日, 鹿児島国際大学.
- ⑤ 堀内晶子, 森山英範, 宮田佳樹, 「実験製塩土器に吸着されたステロール類の研究」, 日本文化財科学会第24回大会, 2007年6月2-3日, 奈良教育大学.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

堀内 晶子 (HORIUCHI AKIKO)  
国際基督教大学・教養学部・上級准教授  
研究者番号: 60052289

### (2) 研究分担者

宮田 佳樹 (MIYATA YOSHIKI)  
名古屋大学・年代測定総合研究センター・研究員  
研究者番号: 70413896

遠部 慎 (ONBE SHIN)  
徳島大学・埋蔵文化財調査室・助教

研究者番号: 50450151

(3) 連携研究者  
なし