

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 5日現在

機関番号：13901
 研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2010～2011
 課題番号：22700845
 研究課題名（和文）
 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
 研究課題名（英文）
 Reconstruction of paleodiets using Time of Flight Secondary Mass Spectrometry
 研究代表者
 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

研究成果の概要（和文）：古代人の食生活を復元するために、飛行時間型二次イオン質量分析法（Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry: TOF-SIMS）を用いて、土器に残存する有機物分子を分子レベルで直接分析を試みた（非破壊分析）。標準物質でさえ、想定されるものよりも複雑なスペクトルが検出されたり、また検出できない場合もあった。今後、凹凸のある土器試料から、未知の分子イオンを検出し、起源物質を推定するには、実際に GC-MS によって検出された脂質も標準物質に加えて、イオン化条件と生成する分子イオンの関係を検討していく必要があることがわかった。

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：総合領域

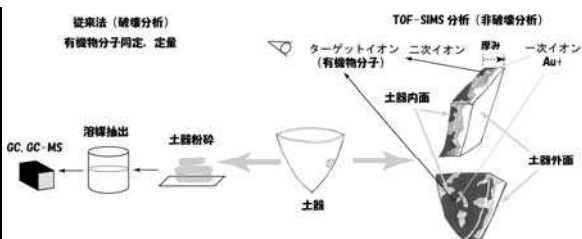
科研費の分科・細目：文化財科学・文化財科学

キーワード：TOF-SIMS・古食性・土器附着炭化物・土器胎土吸着物・非破壊分析・脂質分析・

浜中2遺跡・GC-MS

1. 研究開始当初の背景

これまで、海外では Evershed らのグループが中心になって、土器に残存する有機物組成を用いて、土器で調理された食材の推定が行われてきた。しかし、従来から行われてきた湿式分析法では、土器を粉碎し（破壊分析）、土器に残存する有機分子やその分解生成物を有機溶媒などを用いて抽出し、ガスクロマトグラフィー（GC）を用いて同定、ガスクロマトグラフィー質量分析（GC-MS）を用いて定量するため土器片から抽出された有機物の詳しい分子構造を推定することは可能であるが、それらの分子が分析対象である土器のどこに（表面 or 胎土）存在していたのかはよく分からなかった。また、土壌による続成作用（二次的な汚染）の影響や、分解しやすい有機物は残存しにくいいため、必ずしも全



黒い部分：完全に炭化した or ターゲット有機分子が土壌による続成作用を受けた部分
 斜線部分：ターゲット有機分子 or ターゲット分子起源の有機分子が残存している部分

図 TOF-SIMS による土器に残存する有機物分子の二次元マッピングと従来法との比較
 の土器からターゲットとする有機物が検出できるわけではない。現段階では、分子レベルの有機物情報に基づいた古食性復元はまだまだ発展途上である。

そこで、本研究では、従来法にまつわる複合する問題を解消する技術として、近年発展しつつある質量分析イメージングである飛行時間型二次イオン質量分析法

(Time-of-flight secondary ion mass spectrometry: TOF-SIMS) を利用することを考えた。TOF-SIMS は、一次イオンの照射によって、試料表面から放出された二次イオンを測定することにより、非破壊で表面の化学構造を調べる分析手法である。未処理の試料表面に由来する二次イオンを得ることができると同時に、そのイメージ像（二次元分布）を短時間に得ることができるため、半導体産業をはじめとする先端材料の解析・評価に広く用いられている。もし、TOF-SIMS を用いて土器に残存する有機物分子を測定することができると、食材を起源とする有機分子を土器表面上に二次元マッピングできる可能性がある（前ページ図参照）。

したがって、従来の破壊分析によって得られる断片的な有機物の濃度情報とは異なり、非破壊で、残存する有機物の位置情報（表面、厚さ方向）と複数の有機分子の相対的な存在度から、土器で調理された食材をより具体的に推定することができるようになるかもしれない。

研究代表者は、これまで炭素年代情報、付着炭化物の形態分析や化学組成、吸着物のステロール組成も利用して、土器に付着、吸着した有機物から古食性の復元を行ってきた（平成 18 年～19 年度科研費若手（B）“土器付着炭化物を用いた古食性の研究”，平成 20 年～21 年度科研費若手（B）“土器付着炭化物及び、吸着物を用いた先史時代人の食性研究”：研究業績 1,2,7,2007 年 10 月 11 日朝日新聞, 2009 年 7 月 28 日毎日新聞掲載参照）。それらの経験と最新の分析技術を組み合わせることにより、本研究課題である TOF-SIMS を用いた古食性研究を着想するに至った。

2. 研究の目的

本研究の目的は、古代人の食生活を復元するために、飛行時間型二次イオン質量分析法（Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry: TOF-SIMS）を用いて、土器に残存する有機物分子を分子レベルで直接同定し（非破壊分析）、土器で調理された食材を推定することが可能であるか確認することである。

3. 研究の方法

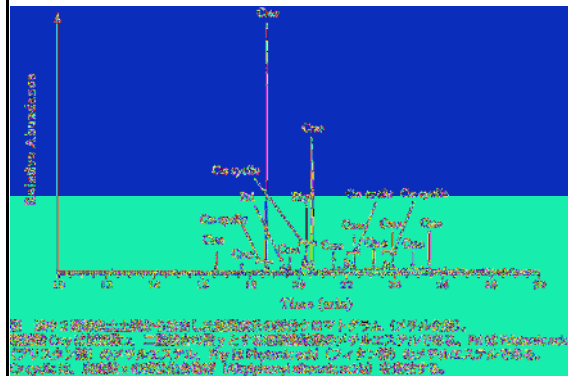
TOF-SIMS を用いて、土器に残存する有機物の組成を測定した報告例はないため、実際にターゲットとする有機分子が検出できるかどうかは不明である。そこで、分析対象の土器は、これまでの化学分析の結果、海獣を調理した痕跡が残存している可能性の高い、浜中 2 遺跡出土土器を対象とする。そして、まず、湿式の脂質分析法により実際に土器に残存する脂質組成を明らかにしてから、

TOF-SIMS による分析を行うことにする。

- 1) ガスクロマト質量分析法 (GC-MS) による脂質分析を行い、TOF-SIMS 分析に用いる土器の残存有機物組成を解明
- 2) 標準物質による有機分子の検出実験
- 3) (可能なら) 出土土器、調理実験を行った土器に残存する有機分子の二次元マッピング

4. 研究成果

以下 2 点の結果が得られた。



- 1) 北海道礼文島浜中 2 遺跡（縄文時代後期）や、愛知県渥美半島にある縄文時代後期の保美貝塚、大西貝塚などから出土した土器試料を脂質分析した。

上図は浜中 2 遺跡から出土した土器片から抽出した脂質成分の GC-MS による部分クロマトグラムに主要成分の同定結果を図示したものである。炭素数 14 から 24 までの直鎖状飽和脂肪酸が検出された。特に多いのは、パルチミン酸 (C16:0) とステアリン酸 (C18:0) である。また、これまで海洋性動物のシグナルとしてこれまで報告されてきたプリスタン酸、フィタン酸などの有機物が検出された。さらに、海洋性動物に多い不飽和脂肪酸 (C16:3, C18:3, C20:3, C22:3) の加熱生成物である環状化合物群 (Alkylphenyl alcanoic acids) も検出された。これは二重結合を 3 つ持つ不飽和脂肪酸が加熱されると、ベンゼン環が形成され土器胎土中に安定に存在し検出されることを示唆している。さらに、この環状化合物群の起源物質と想定される不飽和脂肪酸自身は、千年単位で土器胎土中にそのまま残存するとは考えにくく、実際今回の分析でも検出されていないため、発掘後の汚染ではなく調理時の加熱生成物と推定される。また、土器による調理実験からもこれらの環状有機物が 270°C 以上の加熱条件で生成することが報告されている (Evershed et al., 2008)。したがって、これらの結果から土器で海産物を煮炊きし、その際にタンパク質を主成分とする肉が焦げ土器内面に付着し、脂肪や油を起源とする脂質は土器胎土に吸着し、これらの環状化合物群が熱によって生成した過程が想

定される。本研究の脂質分析結果は、土器胎土残存有機物の起源が海産動物である可能性を強く支持する結果が得られた。しかも、土器附着炭化物の安定同位体・C/N比など化学組成分析や炭素年代測定結果とも調和的であり、この遺跡がニッポンアシカを狩猟し、油脂や脂肪を採取するために土器で煮炊きしていたキルサイトであったとする考古学的な推定とも整合的である。

2) TOF-SIMSを用いて、このような土器に含まれると推定される様々なステロール標準物質を分析した。標準物質が単純にイオン化されることはなく、様々な分子イオンが検出された。次に、この土器試料を測定してみると、様々なスペクトルが検出されたり、また検出できない場合もあった。今後、凹凸のある土器試料から、未知の分子イオンを検出し、起源物質を推定するには、実際にGC-MSによって検出された脂質も標準物質に加えて、イオン化条件と生成する分子イオンの関係を検討していく必要があることがわかった。

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 14 件)

- ① Minami, M., Kato, T., Miyata, Y., Nakamura, T. and Hua, Q., Small-mass AMS radiocarbon analysis at Nagoya University., NIMB Special Issue devoted to the Twelfth International Conference on Accelerator Mass Spectrometry, 査読有, 印刷中.
- ② Zheng, Z., Suzuki, K., Miyata, Y. and Shimizu, H., Osmium concentrations and 1870s/1880s ratios of three sediment reference materials., *Geochemical Journal*, 査読有, 46, 2012, 143-149.
- ③ 遠部 慎, 宮田佳樹, 小林謙一, 東海地方における縄文時代草創期から早期の年代学的研究, 国立歴史民俗博物館研究報告, 査読有, 172 巻, 2012, 197-207.
- ④ Miyata, Y., Development of trace radiocarbon dating and its application: The radiocarbon age differences caused by shell species, tissues or collected locations and their application for reconstruction of paleoenvironment in Lake Biwa, Japan, 名古屋大学年代測定研究センターシンポジウム研究成果報告書, 査読無, XXIII, 2012, 31-39.
- ⑤ Miyata, Y., Minami, M., Onbe, S., Sakamoto, M. Imamura, M., and Nakamura, T., The radiocarbon age differences caused by shell species, tissues or collected locations and their influence for radiocarbon dating of archaeological samples in Lake Biwa, Japan, The 4th East Asia accelerator Mass Spectrometry symposium (EA-AMS4) (Abst.), 査読無, 2011, 137-144.
- ⑥ 宮田佳樹, 縄文人は、何を食べていたのか? —最新の科学分析で探る土器片の歴史—, 海洋化学研究, 査読無, 24, 2011, 1-8.
- ⑦ Miyata, Y., Minami, M., Onbe, S., Sakamoto, M., Nakamura, T. and Imamura, M., Radiocarbon dating of carbonized material adhering to pottery—The difference of Carbon-14 age between inner and outer surface of the pottery in wetland archaeological site., *Proceedings of the Japan Academy Ser B.*, 査読有, 87 巻, 2011, 518-528.
- ⑧ 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*, 査読有, 38, 2011, 2949-2956.
- ⑨ 南雅代, 宮田佳樹, 中村俊夫, 段階的加熱を用いた ¹⁴C 試料調製, 名古屋大学年代測定研究センターシンポジウム研究成果報告書, 査読無, XXII, 2011, 225-228.
- ⑩ Minami, M., Miyata, Y., Nakamura, T., Hua, Q., A first step toward small-mass AMS radiocarbon analysis at Nagoya University, 第12回 AMS シンポジウム報告書, 査読無, 12, 2011, 57-60.
- ⑪ 宮田佳樹, 南雅代, 中村俊夫, 見かけ上の炭素年代差を用いた環境解析—淡水湖産貝, 骨試料を例として—, 名古屋大学年代測定研究センターシンポジウム研究成果報告, 査読無, XXII, 2011, 49-54.
- ⑫ 遠部慎, 宮田佳樹, 縄文土器附着物の分析, 島根県ミュージアム, 査読無, 2010, 24-27.
- ⑬ 小林謙一, 坂本稔, 宮田佳樹, 島根県出雲市矢野遺跡出土試料の ¹⁴C 年代測定, 出雲市教育委員会, 査読無, 2010, 99-104.
- ⑭ 原寛, 遠部慎, 宮田佳樹, 椛の湖遺跡採集土器の炭素 14 年代測定, 古代文化, 査読有, 62 巻, 2010, 90-98.

[学会発表] (計 23 件)

- ① 宮田佳樹, 微量炭素年代測定法の開発とその応用—琵琶湖の淡水リザーバー効果の変遷と古環境復元への応用—, 名古屋大学年代測定研究センターシンポジウム, 2012年1月12日～13日, 名古屋大学, 名古屋.
- ② Miyata, Y., Minami, M., Onbe, S., Sakamoto, M., Imamura, M. and Nakamura,

- T., The radiocarbon age differences caused by shell species, tissues or collected locations and their influence for radiocarbon dating of archaeological samples in Lake Biwa, Japan., The 4th East Asia AMS Symposium, 16th -18th Dem., 2011, Tokyo, Japan.
- ③ Minami, M., Kato, T., Miyata, Y. and Nakamura, T., A new graphitization system for small-mass AMS radiocarbon analysis at Nagoya University, The 4th East Asia AMA Symposium, 16th -18th Dem., 2011, Tokyo, Japan.
- ④ 宮田佳樹, 堀内晶子, Lucy Cramp, 南雅代, 中村俊夫, Richard Evershed, 礼文島浜中2遺跡出土土器を用いた古食性復元, 第26回日本地球化学会, 2011年9月13日~16日, 北海道大学, 札幌.
- ⑤ 宮田佳樹, 堀内晶子, Lucy Cramp, 南雅代, 中村俊夫, Richard Evershed, 礼文島出土土器を用いた古食性解析, 第29回有機地球化学シンポジウム, 2011年8月31日~9月2日, 九州大学西新プラザ, 福岡.
- ⑥ 宮田佳樹, 堀内晶子, 最新の科学分析法を用いた土器による古食性研究, 大学博物館等協議会 2011年度大会第6回博物科学会, 2011年6月24日, 名古屋大学, 名古屋.
- ⑦ 堀内晶子, 宮田佳樹, 古代土器に残留する有機物の分析とコンタミネーション, 第28回日本文化財科学会, 2011年6月11日~12日, 筑波大学, 茨城.
- ⑧ Miyata, Y., Horiuchi, A., Cramp, L., Evershed, R. P., Kondo, M., Yoshida, K., Onbe, S., Minami, M. and Nakamura, T., Dietary reconstruction of archaeological remains at the late Jomon period from Rebun Island in Japan and its environmental application in the 2nd millennium BC: insight from apparent radiocarbon age differences, lipid analysis and stable isotope analysis. The 6th international symposium on Radiocarbon and archaeology, 10th -15th Apr., 2011, Pafos, Cyprus.
- ⑨ Miyata, Y., Minami, M., Nishimoto, T., Matsuzaki, H. and Nakamura, T., Radiocarbon age of molluscan shells and its application. The 6th international symposium on Radiocarbon and archaeology, 10th -15th Apr., 2011, Pafos, Cyprus.
- ⑩ Miyata, Y., Minami, M., Onbe S., Sakamoto, M., Nakamura, T. and Imamura, M., Reconstruction of carbon cycle estimated from freshwater reservoir effect from middle to late Holocene at Lake Biwa, Japan: insight from archaeological and biological samples. 12th International Conference on Accelerator Mass Spectrometry, 20th - 25th Mar., 2011, the Museum of New Zealand, Te Papa Tongarewa, Wellington, New Zealand.
- ⑪ Miyata, Y., Onbe S., Sakamoto, M., Matsuzaki, H. and Imamura, M., Reproducibility in radiocarbon dating of carbonized materials adhering to pottery, 12th International Conference on Accelerator Mass Spectrometry, 20th - 25th Mar., 2011, the Museum of New Zealand, Te Papa Tongarewa, Wellington, New Zealand.
- ⑫ Minami, M., Miyata, Y., Nakamura, T. and Hua, Q., A first step toward small-mass AMS radiocarbon analysis at Nagoya University. 12th International Conference on Accelerator Mass Spectrometry, 20th -25th Mar., 2011, the Museum of New Zealand, Te Papa Tongarewa, Wellington, New Zealand.
- ⑬ 宮田佳樹, 南雅代, 西本豊弘, 松崎浩之, 中村俊夫, みかけの炭素年代差を利用した環境解析, 第23回名古屋大学年代測定総合研究センターシンポジウム, 2011年1月13日~14日, 名古屋大学, 名古屋.
- ⑭ Miyata, Y., Horiuchi, A., Kondo, M., Yoshida, K., Minami, M., Nakamura T. and Nishimoto, T., Dietary analysis of archaeological remains and their environmental application: Viewpoint of apparent radiocarbon age difference, lipid analysis and stable isotope analysis. The Association for Environmental Archaeology (AEA) Annual Conference in 2010, 1st - 3rd December, 2010, at the International Research Center for Japanese Studies in Kyoto, Japan.
- ⑮ Horiuchi, A., Ochiai, N., Kurozumi, H. and Miyata, Y., A new method for identification of salt from ancient pottery. The Association for Environmental Archaeology (AEA) Annual Conference in 2010, 1st - 3rd December, 2010, at the International Research Center for Japanese Studies in Kyoto, Japan.
- ⑯ 宮田佳樹, 南雅代, 中村俊夫, 堀内晶子, Lucy Cramp, Richard Evershed, 西本豊

弘, 礼文島浜中2遺跡出土土器の脂質分析. 第14回動物考古学研究集会, 2010年11月20日, 名古屋大学博物館, 愛知.

- ⑰ 宮田佳樹, 南雅代, 中村俊夫, 堀内晶子, Lucy Cramp, Richard Evershed, 西本豊弘, 土器の脂質分析とその応用, 2010年11月17日~19日, 2010年質量分析学会同位体比部会, 鉄輪温泉山水館, 大分.
- ⑱ 宮田佳樹, 斎藤香織, 堀内晶子, 南雅代, 上條信彦, 福島和彦, 中村俊夫, 飛行時間型二次イオン質量分析法(TOF-SIMS)による土器残存有機物を用いた古食性復元. 第25回日本地球化学会, 2010年9月7日~9日, 立正大学, 埼玉.
- ⑲ 宮田佳樹, 斎藤香織, 堀内晶子, 南雅代, 上條信彦, 福島和彦, 中村俊夫, 飛行時間型二次イオン質量分析法(TOF-SIMS)による土器を用いた食性研究の試み. 第28回有機地球化学シンポジウム, 2010年8月5日~6日, (株)石油資源開発長岡鉱業所, 長岡.
- ⑳ 宮田佳樹, 斎藤香織, 堀内晶子, 南雅代, 上條信彦, 福島和彦, 中村俊夫, 飛行時間型二次イオン質量分析計(TOF-SIMS)を用いた土器による古食性復元. 第27回日本文化財科学会, 2010年6月26日~27日, 関西大学, 大阪.
- ㉑ 堀内晶子, 宮田佳樹, 黒住仁美(2010)製塩土器は化学分析で同定できる. 第27回日本文化財科学会, 2010年6月26日~27日, 関西大学, 大阪.
- ㉒ 宮田佳樹, 南雅代, 西本豊弘, 松崎浩之, 中村俊夫, 貝の年代測定値とその解釈. JAMS12, 2010年5月23日~24日, 桐生市市民文化会館, 群馬.
- ㉓ 南雅代, 宮田佳樹, 中村俊夫, Quan Hua, 少量炭素試料のAMS14C分析に向けて. JAMS12, 2010年5月23日~24日, 桐生市市民文化会館, 群馬.

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況 (計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 研究分担者なし

(3) 連携研究者なし

(4) 研究者協力者

中村俊夫 (NAKAMURA Toshio)
名古屋大学・年代測定総合研究センター・
教授
南雅代 (MINAMI Masayo)
名古屋大学・年代測定総合研究センター・
准教授
福島和彦 (FUKUSHIMA Kazuhiko)
名古屋大学・農学生命研究科・教授
斎藤香織 (SAITO Kaori)
名古屋大学・農学生命研究科・研究員
堀内晶子 (HORIUCHI Akiko)
国際基督教大学・教養部・准教授
上條信彦 (KAMIJYOU Nobuhiko)
弘前大学・文学部・准教授
村本周三 (MURAMOTO Shuzou)
斜里町埋蔵文化財センター・技師

