

# Physical and chemical characteristics and biomineralization of “Scarcity Black Persimmon Tree”

|       |   |
|-------|---|
| メタデータ | 言語: jpn<br>出版者:<br>公開日: 2021-07-19<br>キーワード (Ja):<br>キーワード (En):<br>作成者:<br>メールアドレス:<br>所属: |
| URL   | <a href="https://doi.org/10.24517/00061665">https://doi.org/10.24517/00061665</a>           |

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



## 希少銘木「黒柿」の物理化学的特徴と生体鉱物化作用\*

田崎和江\*\*・竹原照明\*\*\*・橋田由美子\*\*・橋田省三\*\*・中村圭一\*\*\*\*・横山明彦\*\*\*\*\*・  
青木小波\*\*\*\*\*・田崎史江\*\*\*\*\*

### Physical and chemical characteristics and biomineralization of “Scarcity Black Persimmon Tree”\*

TAZAKI Kazue\*\*, TAKEHARA Teruaki\*\*\*, HASHIDA Yumiko\*\*, HASHIDA Shozo\*\*,  
NAKAMURA Keiichi\*\*\*\*, YOKOYAMA Akihiko\*\*\*\*\*, AOKI Conami\*\*\*\*\*  
and TAZAKI Fumie\*\*\*\*\*

**Abstract** Kurogaki (Black persimmon; *Diospyros kaki*) grows very slowly and has extremely hard wood known for its striking black coloration, referred to as the “peacock pattern”. It was formerly planted in Kanazawa, Ishikawa, Japan. Kurogaki is currently very rare, found in only one of every 1,000 to 10,000 trees. Therefore, scientific data on Kurogaki are currently very limited but these trees are highly valuable for manufacturing furniture, tea ceremony goods, boxes, and other miscellaneous articles.

Here we report the characterization of Kurogaki at Kanazawa, Ishikawa, Japan, based on radioactivity, purple mineral light, and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reactions in the field. To date, no report has described the results of electron microscopy observations and chemical analyses, which could elucidate simple identification of species. Here we studied the microstructure, mineralogy, chemical composition, and radioactivity associated with microorganisms in Kurogaki wood using analytical data based on X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS), imaging plate (IP), scanning electron microscopy equipped with energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS), and semiconductor detectors. We investigated the distribution, location, identification, structure, and differentiation of the black “peacock pattern” parts and ordinarily colored wooden parts and roots.

We evaluated the mineralogy, chemistry, and micromorphology of Kurogaki using a combination of micro techniques. Using XRD, the black “peacock pattern” parts were found to mainly comprise cellulose associated with spherical and beaded microorganisms, mineralized living apatite,  $\alpha$ -cristobalite, and halloysite. Particular elements associated with microorganisms were identified using SEM-EDS, which revealed the elemental content maps of the central white spot in cross sections of the “peacock pattern”, indicating high concentrations of Ca, P and S. The chemical compositions of the black and white parts were determined based on mineralogical and chemical data obtained using XRF analyzer and ICP-MS.

Furthermore, we used imaging plate methods to obtain radioactive images of the cross sections of the “peacock pattern”. The objective was to illustrate the association of minerals with various microorganisms that are capable of absorbing both radionuclides and stable isotopes from soil and water. A radio dosage

---

2017 年 1 月 13 日受付 2017 年 3 月 28 日受理 担当エディター 足立久男

\* 人間植物関係学会 (2016, 尼崎) で一部発表

\*\* 北陸支部 河北潟湖沼研究所 〒 929-0342 石川県津幡町北中条ナ 9-9

Hokuriku Branch, Kahokugata Lake Institute, 9-9 Kitanakajyo, Tsubata, Ishikawa 929-0342, Japan

自宅: 〒 920-1108 石川県金沢市俵町ヲ甲 16

Corresponding author: Kazue Tazaki, kazueta@cure.ocn.ne.jp

\*\*\* 金沢医科大学総合医学研究所 〒 975-0039 石川県河北潟内灘町大学 1-1

Medical Research Institute of Kanazawa Medical University, 1-1 Daigaku, Uchinada, Kahoku, Ishikawa 975-0039, Japan

\*\*\*\* 大和環境分析センター 〒 923-1253 石川県能美郡川北町三反田 273

Yamato Environment Analytical Center, 273 Santanda, Kawakita, Nomi, Ishikawa 923-1253, Japan

\*\*\*\*\* 金沢大学理工学域自然科学研究所 〒 920-1192 石川県金沢市角間町

Division of Natural System, Graduate School of Natural Science & Technology, Kanazawa University, Kakuma, Kanazawa 920-1192, Japan

\*\*\*\*\* (株) A. SPACE; info@a-space-5.com

\*\*\*\*\* 大阪河崎リハビリテーション大学 〒 597-0104 大阪府貝塚市水間 158

Osaka Kawasaki Rehabilitation University, 158 Mizuma, Kaizuka, Osaka 597-0104, Japan

analysis of the higher black parts was performed by imaging plate pictures. We investigated the quantitative radiation dosages of the “peacock pattern” using Ge and Si semiconductor detectors, which revealed  $^{137}\text{Cs}$  concentrations.

The black “peacock pattern” parts were richer in almost all elements such as K, Ca, Mg, S, Al, Fe, P, Na, Mn, B and Ba, than the white cellulose parts, indicating a role of microorganisms in mediating the transfer of metal solutes from the hydrosphere and soils. Using SEM-EDS micromorphology, the chemical composition of the black “peacock pattern” parts was found to be associated with  $\alpha$ -cristobalite and living apatite having wooden clapper-like microcrystals. The distribution of elements indicated the influences of soils in their surrounding environment. Our results provide the evidence of the ability of microorganisms to immobilize radionuclides in the soils. The microorganisms grow in the black “peacock pattern” parts of Kurogaki.

In conclusion,  $\alpha$ -cristobalite and living apatite crystals physically and biologically grow in the sap with cellulose under neutral conditions (pH7) in association with microorganisms using carbon dioxide supplied by bacteria. Therefore, the crystals produced the “peacock pattern” in Kurogaki were formed at late times during the year.

*Key Words* : black persimmon tree Kurogaki, living apatite,  $\alpha$ -cristobalite, bio-mineralization, XRF, XRD, SEM-EDS, ICP-MS, IP, Ge semiconductor detectors

## はじめに

黒柿はカキノキ科の一つで学名 *Diospyros kaki* であり、国内では北海道を除き、全国的に分布しており、アメリカ東部や中国でも産する。幹・枝・根の断面に黒色の部分があり、特に、心材や辺材に縞が美しい孔雀の羽根のような模様(孔雀空)がある柿の木のことをいう(第1図)。孔雀空は千本(時には万本)に1本あるかどうかと言われるくらい希少な銘木である。何百年と樹齢を重ね、かつ、様々な条件を満たした柿の木だけが黒と白の美しい模様を持つようになったものである。しかし、黒柿は切ってみないと黒い模様があるかないかがわからないという偶然性に頼っている。比重0.65-0.85で材質が堅硬で粘りもあり、細かい細工をする指物に適していることから、奈良の正倉院宝物に収められている木工品には黒柿が多く、古来より珍重されている。21世紀になった現在も、黒柿がいつ、どこで、どのようなタイミングで市場にでるのかわからないものの、白と黒の模様の美しさを活かすべく、金沢伝統工芸の木工芸職人は、床柱などの和家具、茶道具、茶筒、盆、花台、炉縁、棗、香合、筆筒、卓袱台などの製作に腕を振るっている。黒柿には「縞柿」「孔雀空」という希少性のより高い美しい空があるが、それらは特に尊重され高値で取引されている。なお、江戸時代に加賀藩が黒柿の栽培を行っていたと伝えられるが、その書物や科学的な記録はない。

なぜ柿の木の幹に黒い色の美しい模様ができるのか、遺伝的な要因か、樹木の病気や微生物による後天的な要因か、土壌成分、水質、気象条件などの環境要因かなど、その科学的な研究は限られている(Noda et al. 2002; Minato and Morita 2005)。本研究の目的は、生育している黒柿を採取して、土

壤環境や黒色部分の微細構造や化学組成を調べ、黒い模様(孔雀空)ができる成因、結晶の有無、成長過程、特徴などを明らかにすることである。2016-2017年に石川県金沢市内で発見された、根つきで一部が黒くなっている柿の木を研究材料として、黒柿の木の物理的、化学的、鉱物学および微生物学的特徴と、黒柿における生体鉱物の形成について新しい知見を得たので報告する。

## 調査地域と研究試料

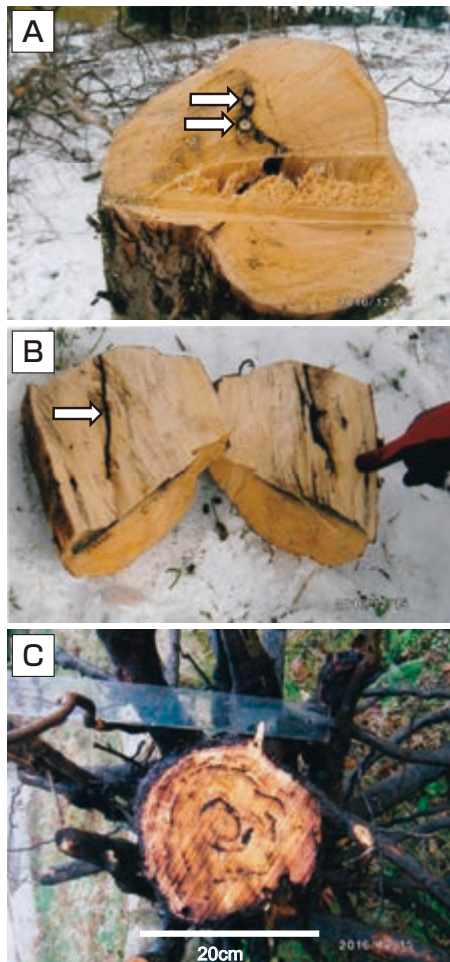
### 調査地域における試料の採取

2016年春から冬にかけて、金沢市俵町(第2図1, 2)、牧山町(第3図)の山林や中山間地の数ヶ所で根つきで、木の一部が黒くなっている柿の木が発見された。黒柿の木の周辺の土壌、空間放射線量、植生、水質・土質などを現地で調査した。柿の木の樹齢は50-100年で太さや高さは様々であるが、いずれも幹や枝の切り口の部分が黒色を呈しており、特に、幹や根には黒い縞模様が見られた。また、根の中心部には白い塊が存在した(第2図1A, 第3図E)。さらに、幹の中心部は放射状の“孔雀空”になっており、放射線量が高い傾向があった(第2図1C, 第2図2A, B, 第3図B)。根は幹から横方向に3-5mほど伸びており、その根の中心部も黒色を呈していた(第2図1C, 第3図C, D)。この黒色部は根の先端に行くほど細くなり、逆に、幹に近いほど太くなっていた。

金沢市牧山町では2016年3月25日に、金沢市俵町では2016年12月13-21日にそれぞれ黒柿の木の幹、枝、根、土壌を採取した(第4図)。本研究では特に、黒柿の根の先端試料(第4図C, D, E)について化学的、鉱物学および

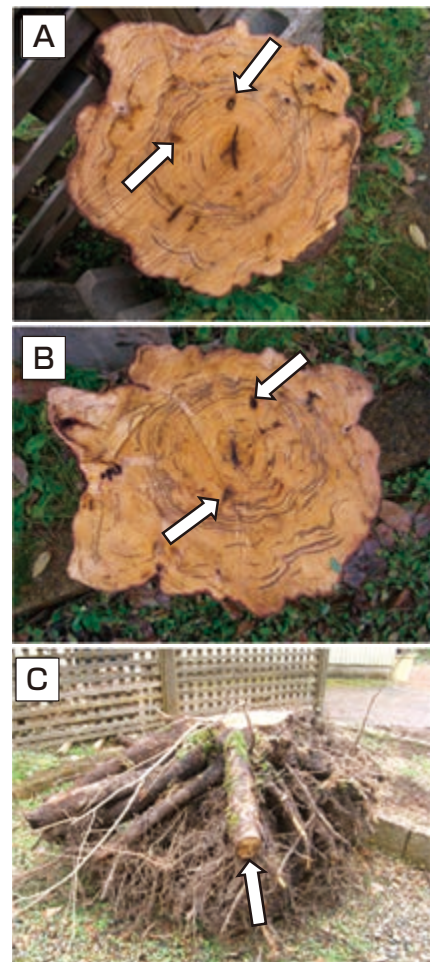


第1図 金沢市牧山町の黒柿の孔雀空, A: 板目面と柃目面, B: 木口面の心材 (久世氏提供; 産地不明).  
**Fig. 1** Kurogaki (Black persimmon) with beautiful black “peacock pattern” of straight grain (A) and cross section (B).



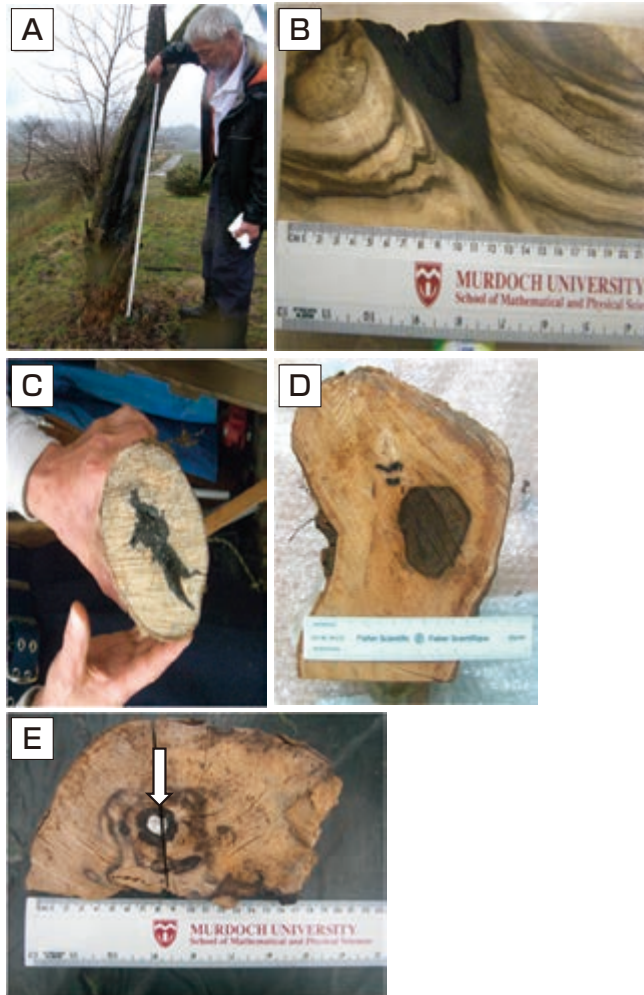
第2図1 金沢市俵町の黒柿の根の横断面。木口面・心材に見られる白色スポット (A 矢印) と縦断面 (B 矢印) および孔雀空と大きな太い根 (C)。

**Fig. 2-1** Kurogaki (Black persimmon) cross section with white spots (A), vertical section (B) and beautiful black “peacock pattern” with many large roots (C) at Tawara.

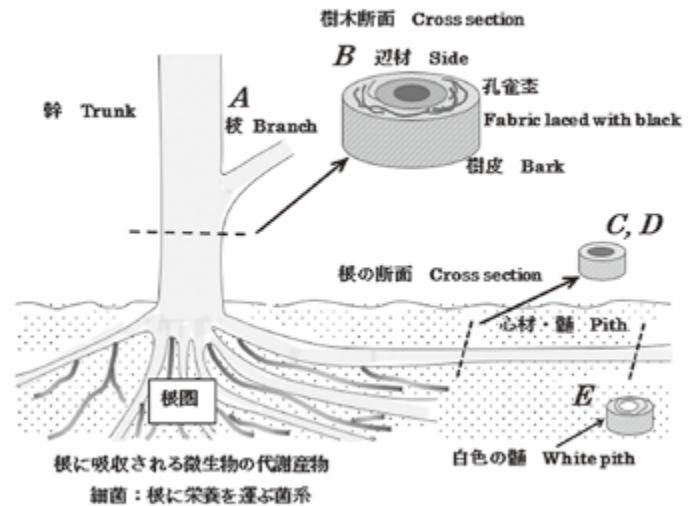


第2図2 金沢市俵町の黒柿の根の上部横断面の孔雀空 (A) と下部孔雀空 (B) および大きな太い根 (C)。矢印は白色スポットを示す。

**Fig. 2-2** Kurogaki (Black persimmon) upper cross section with two white piths (A, arrows), under cross section with two white spots (B, arrows) with beautiful black “peacock pattern” and many large roots (C) at Tawara.



黒柿 Black persimmon tree



第3図(左) 牧山町の黒柿の幹(A), 柁目面の孔雀空(B), 根の中央部分(C, D, E), 根の心材の白色の髄(E, 矢印)。

Fig. 3 Kurogaki (Black persimmon) at Makiyama (A), vertical cross section (B), cross section of roots (C, D) and peacock pattern with white pith at central root (E, an arrow) at Makiyama.

第4図(上) 黒柿の分析試料採取場所の名称。

Fig. 4 Sketch of sampling positions of black persimmon tree in Fig. 3A, B, C, D and E.

微生物学的特徴と黒柿における生体鉱物の結晶形成について研究した。

なお、黒柿の黒色部分の放射能が若干高いことから、環境地質学の視点から福島県南相馬市の中野幹夫氏提供の柿の木についても放射線量の測定を行い比較した。また、市販されていた黒柿(産地不明)の試料を石川県金沢市の久世紀代子氏と甲斐 宏氏から提供をうけ、分析試料とした。

## 研究方法

### 分析方法

現地で採取した黒柿試料について、有機物や微生物、酵素の存在を確かめるために3.5%の過酸化水素( $H_2O_2$ )を黒色部分と肌色部分に滴下し発泡の状態を観察した。また、黒柿の土壌および周辺の畑の土壌のpH測定、空間放射線量の測定、ミネラライトの照射による蛍光色の有無などを検討した。光学顕微鏡観察後、下記に述べるような分析方法を用いて、黒柿の物理学的・化学的・微生物学的特徴、微細形態、鉱物組成などの情報を得た。

### 光学顕微鏡観察

黒柿試料を黒色部と肌色部をカンナで削り、それぞれのスライスのスライドグラスに載せて光学顕微鏡(Olympus, EHS)で観察した。

### X線粉末回折分析(XRD)

黒柿試料を黒色部と肌色部に分けて粉末にし、それぞれをスライドグラスに塗布し、理学電機社製RINT1200 X線分析装置で含有する鉱物の同定を行った。対陰極は、Cu( $K\alpha$ )、加速電圧40kV、30mAで分析を行った。

### 蛍光X線分析(XRF)

蛍光X線分析装置(リガク Primus II, 管球出力4kW, 60kv-150mA)を用いて黒柿の化学分析を行った。試料は有機物除去のため、電気炉((株)デンケン KDFS80)を用いて600°Cで30分間焼成した後、プレス成型した。

### 誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)による半定量分析

A. 試料145gをビーカーに入れ、過塩素酸-硝酸で分解し、過塩素酸の白煙を発生させた。乾固寸前のを硝酸に加熱溶解させICP-MSによる定性試験試料とした。Thermo Fisher SCIENTIFIC社(Germany)のiCAP, ICP-

MS (Elementar Analysensysteme GmbH vario MAX type) を用いて分析を行った。Si や Al など難溶性塩類は、沈殿およびガラスピーカーを使用しているため測定できない。ろ紙はセルロース製アドバンテック 5B, 150mm を使用したため、Si, S のブランク値が高い。

- B. 木屑 (白) 0.8570g, 木屑 (黒) 0.8699g をテフロンピーカーに各試料と硝酸 20mL (関東化学 電子工業用高純度グレード) を添加し、テフロン製時計皿で蓋をして加熱した。液量が 10mL 程度になったら硝酸 10mL を添加して、茶褐色のガスが出なくなるまで加熱分解を繰り返した。木くずがほぼ分解した後、5B ろ紙 (アドバンテック) でろ過し、50mL にメスアップして、硝酸を添加した後 ICP-MS で定性分析を行った。結果はブランク値 (操作、濃縮およびろ過まで) を差し引いたものである。

#### 走査型電子顕微鏡・エネルギー分散分析 (SEM-EDS) による観察と化学組成の分析

走査型電子顕微鏡 (S-3400N, Hitachi) にエネルギー分散分析装置 (Horiba EMAX X-act) を用いて、加速電圧 15kV, 70-80  $\mu$ A, 分析時間 1,000 秒, 分析面積 10mm  $\times$  10mm, 試料はカーボン両面テープの上に乗せて炭素蒸着を行った。その試料について元素濃度分布図を得た。

#### 放射線量測定

本研究に用いた放射線測定器は Aloka GM サーベイメータ TGS-136 (測定値 cpm) およびシンチレーションサーベイメータ TCS-151 (測定値  $\mu$  Sv/h) の 2 種で、それぞれ計数率および積算計数をデジタルで表示できる  $\beta$  ( $\gamma$ ) 線用および  $\gamma$  線用サーベイメータである。また、観測結果を計算式によって Sv 単位に変換することができ、表面汚染測定用として福島第一原発事故でも使用された放射線測定器の一つである。なお、1,000 cpm は 1.52  $\mu$  Sv/h に相当し、2-3 割の誤差がある。TCS-151 ( $\mu$  Sv/h) は  $\gamma$  線のみを検出する (田崎ほか 2013)。

金沢大学アイソトープ理工系研究施設において、GM サーベイメータ、NaI シンチレーションサーベイメータで線量を確認し、ゲルマニウム半導体検出器を用いたガンマ線スペクトロメトリーによる核種分析法で、放射性核種の同定を行った。絶対値 ( $^{137}\text{Cs}$  線量率校正線源;  $\gamma$  線のみと Amersham 社製  $^{137}\text{Cs}$  線源;  $\beta$  線 +  $\gamma$  線) を用いて校正した。

#### ミネラルライトおよび IP オートラジオグラフィによる探索

採取した試料にミネラルライトを照射して、黒色部分が青白色や赤紫色などの蛍光を発するかどうかをチェックした。青白色蛍光を発する場合、P, Ca, U, W などを含む重晶石 ( $\text{CaWO}_4$ ) や黄緑色蛍光のリン灰ウラン石などが存在する可能性があり、赤紫色の蛍光を発生する場合、ドロマイト  $\text{Ca}(\text{Mg, Fe, Mn})(\text{CO}_3)_2$  などの可能性がある。

なお、放射性物質を吸収しているとみられる試料について、放射性元素の位置や量を調べた。生体内における物質の移動や放射性核種を特定するために、空間分解能は不十分であるが、IP (イメージングプレート imaging plate: 以下 IP と略記)

によるオートラジオグラフィと顕微鏡観察とを組み合わせることで吸着箇所の解析を試みた。これまでの研究では、小暮 (2015) が放射性核種を ppt レベルで吸着している土壌粒子や生体組織の特定と吸着箇所の解析を IP で行っている。

## 結果

### 肉眼観察と過酸化水素に対する反応とミネラルライトによる色調

黒柿の幹の内部の黒色模様が見られる場所や樹皮側から深く傷の入った箇所の周辺も黒くなっている。光学顕微鏡写真で観察すると、導管は黒色化した箇所にも残っている。そこで、黒柿試料の表面に過酸化水素を散布したところ、黒い部分が主に発泡した。しかし、肌色の部分はほとんど反応しなかった。従って、黒い部分には有機物や微生物が多く存在



第 5 図 黒柿の簡単なチェック方法; 過酸化水素実験 (A), ミネラルライト照射実験 (B, C)。B の黒色部に紫外線をあてた状態が C。  
Fig. 5 Simple check methods of Kurogaki (Black persimmon);  $\text{H}_2\text{O}_2$  checking for organics and bacteria (A), mineral light irradiation method (B, C).

し、カタラーゼの存在を示唆している（第5図A, B）。また、黒柿が生育していた土壤に過酸化水素を散布したところ多量の発泡が認められ、土壤中の有機物や微生物の存在も示唆した。

さらに、ミネラライトの紫外線を「孔雀空」模様が見られる場所に照射したところ、全体が赤紫に光り、特に黒い縞模様のところには強い発色が認められ、肌色部での発色は認められなかった（第5図C）。また、黒柿生育の土壤にもミネラライトを照射したところ、赤紫色に強く光る微粒子が多数認められた。

#### 光学顕微鏡写真

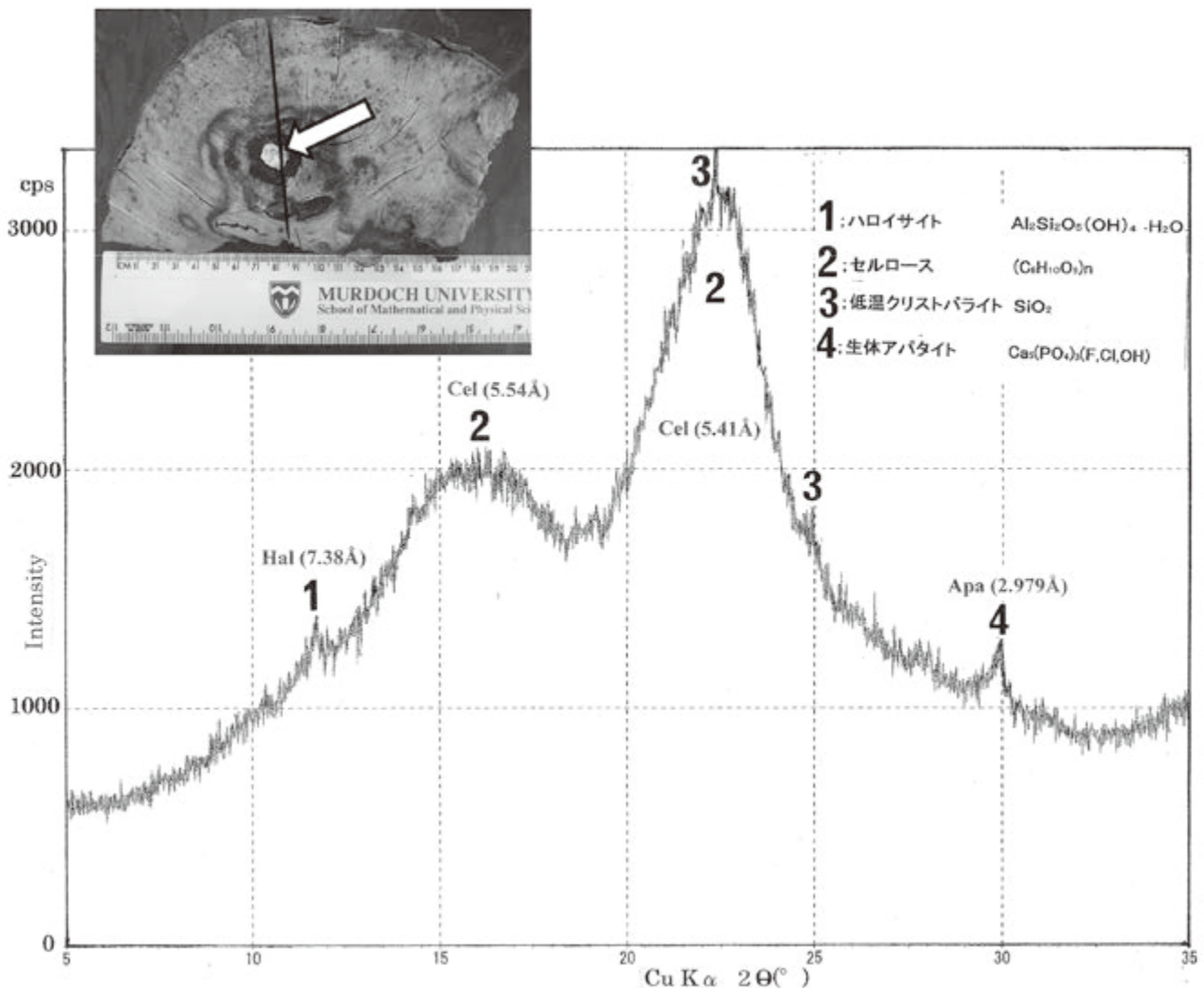
鉋で薄く削った黒色部分の光学顕微鏡写真から、丸い“穴”が多く見えるのは木口面であり、長い繊維状のものが見えるのが繊維方向（柁目面）であることがわかる。その他、気孔と孔辺細胞、柁状組織、海綿状組織、維管束が観察された。

なお、落葉性の柿の木は放射孔の年輪で通水をおこなっている。孔辺細胞や維管束内のみならず、柁状組織にも黒色物質が埋まっており、黒色に縁どりされた維管束も認められた。黒柿の黒色化した部分は、仮道管などの通導組織に沈着物が生じているのではなく、細胞内に褐色物質が蓄積しているように見える。また、細胞壁に沈着している物質または細胞内に結晶性物質が形成しているように見える。この結果は走査型電子顕微鏡観察結果と整合している。

白色部分にも同様の構造が認められるが、褐色の粒子は部分的である。顆粒状の物質は穴をふさぐ形か、あるいは穴の周囲に沈着している可能性が高い。複屈折が大きいので炭酸塩鉱物の存在が示唆される。

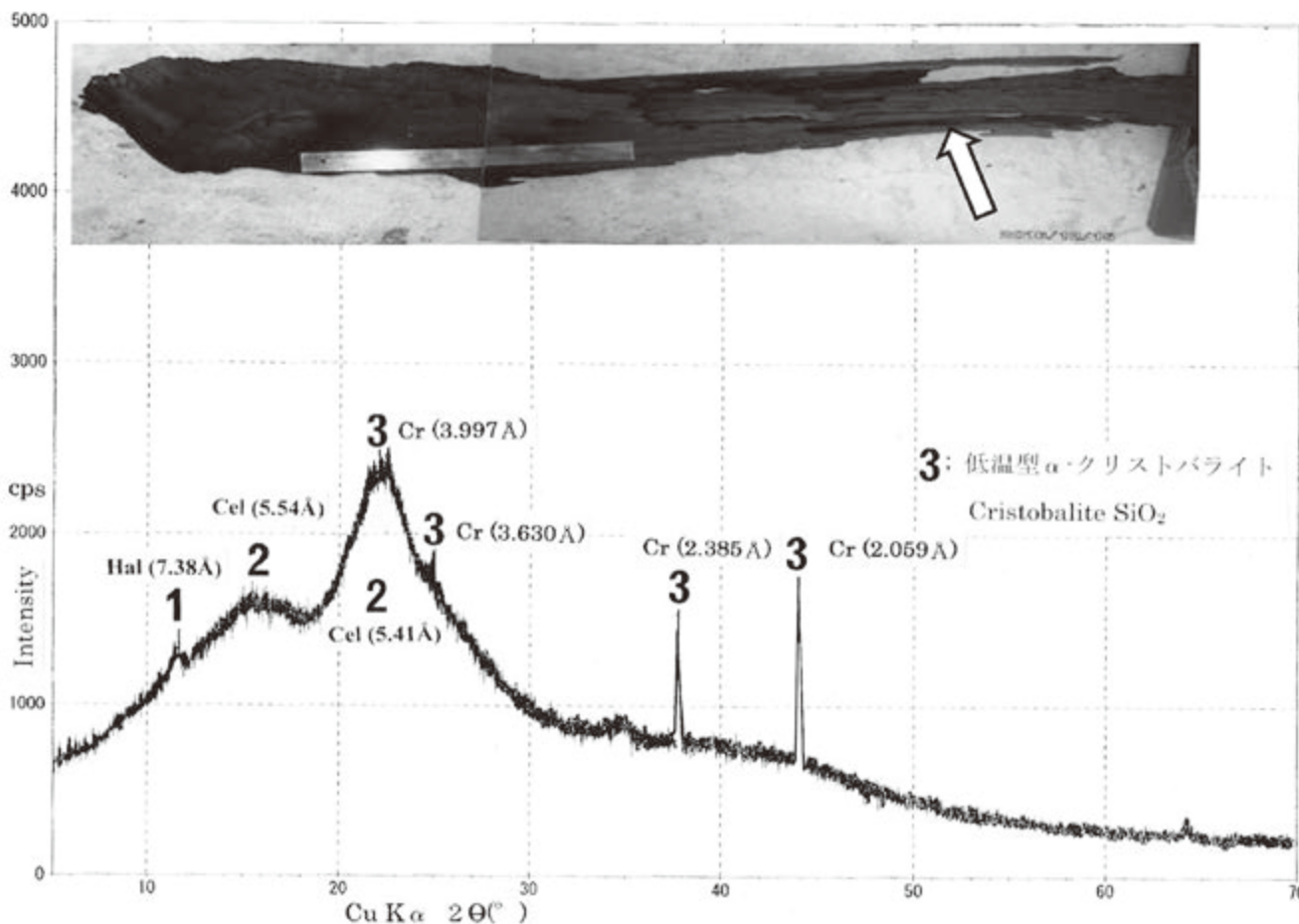
#### XRD 分析結果

金沢市牧山町の黒柿の根の中心白色部（第3図E）の



第6図 牧山町黒柿の根の白色中央部のX線粉末回折分析は鉱物組成を示している。

Fig. 6 X-ray diffraction pattern of white pith at the central root at Makiyama, indicating formation of minerals.



第7図 牧山町黒柿の残骸の X 線粉末回折分析はセルロースと低温型  $\alpha$ -クリストバライトおよび少量のハロイサイトの鉱物組成を示している。  
 Fig. 7 X-ray diffraction pattern of the ruin of Kurogaki at Makiyama, showing cellulose, cristobalite and halloysite minerals.

XRD 分析は、ハロイサイト 7.38Å (1)、セルロース 5.54 Å, 5.41 Å (2)、低温型  $\alpha$ -クリストバライト 3.997 Å, 3.630 Å (3)、生体アパタイト 2.979 Å (4) の回折線を示した。基本的なセルロースのブロードな回折線の他に、強い結晶質の回折線が認められた (第6図矢印)。

一方、黒柿木材を数年間外に放置しておいた黒色部分の残骸の粉末回折線から、ハロイサイト 7.38 Å (1)、セルロース 5.54 Å, 5.41 Å (2)、低温型  $\alpha$ -クリストバライト 3.997Å, 3.630 Å, 2.385 Å, 2.059 Å (3) が認められた。特に、低温型  $\alpha$ -クリストバライトの回折が顕著であり、珪化木化したことを示している (第7図矢印)。なお、この黒色の残骸は非常に硬く、粉末にするのが困難であった。

木屑の肌色部と黒色部の ICP-MS 分析

黒柿の肌色部分と黒色部分の木屑における ICP-MS 分析結果を第1表に示した。肌色部の Ca が 1340mg/kg であるのに対して、黒色部は 24,100mg/kg で 18 倍高い。また、Mg についても肌色部が 669mg/kg に対して、黒色部は 2,810mg/kg で

第1表 牧山町の黒柿の肌色部分と黒色部分の ICP-MS 分析。

Table 1 ICP-MS analyses of skin color part and black color part of the Kurogaki at Makiyama.

| ICP-MS<br>元素      | 幹の断面          |               |
|-------------------|---------------|---------------|
|                   | 肌色部分<br>mg/kg | 黒色部分<br>mg/kg |
| <sup>39</sup> K   | 3410          | 4900          |
| <sup>44</sup> Ca  | 1340          | 24100         |
| <sup>35</sup> Cl  | 1090          | 1110          |
| <sup>24</sup> Mg  | 669           | 2810          |
| <sup>34</sup> S   | 572           | 1880          |
| <sup>27</sup> Al  | 524           | 2230          |
| <sup>56</sup> Fe  | 375           | 852           |
| <sup>31</sup> P   | 326           | 611           |
| <sup>23</sup> Na  | 120           | 176           |
| <sup>55</sup> Mn  | 45            | 429           |
| <sup>11</sup> B   | 21            | 115           |
| <sup>137</sup> Ba | 12            | 185           |



4.2倍であり非常に高いことを示している。また、黒色部は肌色部と比較し、Ba (15.4倍)、Mn (9.5倍)、B (5.5倍)の値も非常に高い。さらに、S (3.3倍)、Al (4.2倍)、Fe (2.3倍)、P (1.9倍)、Na (1.5倍)、K (1.4倍)などの元素についても黒色部で値が高くなっている。

#### 黒柿土壌および地山土壌の蛍光X線分析 (XRF)

石川県金沢市牧山町の黒柿土壌と一般の地山土壌をXRF分析した結果を第2表に示した。黒柿土壌中のCa (9.2倍)、K (1.5倍)、Mg (2.8倍)、Na (1.3倍)、P (5.0倍)、S (14.6倍)、Mn (3.0倍)、Cl (3.7倍)、Sr (4.5倍)、Sn (-)、Pb (-)の含有量は、地山土壌と比較して黒柿土壌の方が1.3-14.6倍高い(第2表)。特にSの含有量が顕著である。

黒柿の黒色部分には肌色部分と比較し、主にCa、Mg、P、Sの含有量が高く、この結果は、上述したICP-MSによる木屑の黒色部の分析結果と整合している。

#### 黒柿の根の白色中心部の走査型電子顕微鏡観察 (SEM-EDS)

走査型分析電子顕微鏡のエネルギー分散分析では、根の中心部の白色部7ヶ所には、平均するとCa (78.30%)、P (10.68%)、S (6.32%)を多く含み、Mg (2.79%)が少量含まれていることが示された(第3表上)。

一方、根の中心の黒色部11ヶ所には、平均するとCa (31.81%)、P (30.48%)、S (10.68%)を多く含み、K (7.15%)、Mg (6.10%)、Si (5.71%)、Sr (4.10%)が少量とCl (1.88%)、Mn (1.14%)、Fe (0.87%)が微量含まれている(第3表下)。

走査型電子顕微鏡観察によれば、多量の微生物と拍子木状

第2表 牧山町の黒柿土壌と地山土壌の蛍光X線分析。

Table 2 XRF analyses of the Kurogaki soils and local soils at Makiyama.

| 成分     | 黒柿土壌         |         | 地山土壌         |         |
|--------|--------------|---------|--------------|---------|
|        | 分析値<br>mass% | 検出下限    | 分析値<br>mass% | 検出下限    |
| O-KA   | 48.6         | 0.24111 | 53.3         | 0.22413 |
| Si-KA  | 24.3         | 0.00713 | 26.2         | 0.00746 |
| Al-KA  | 8.69         | 0.00703 | 9.74         | 0.00771 |
| Ca-KA  | 4.13         | 0.00407 | 0.450        | 0.00242 |
| C-KA   | 3.20         | 0.08477 | 3.27         | 0.07442 |
| K-KA   | 3.11         | 0.00577 | 2.14         | 0.00347 |
| Fe-KA  | 2.71         | 0.00263 | 2.71         | 0.00232 |
| Mg-KA  | 2.17         | 0.01061 | 0.763        | 0.00952 |
| Na-KA  | 1.09         | 0.01411 | 0.823        | 0.01333 |
| P-KA   | 0.683        | 0.0019  | 0.136        | 0.00127 |
| S-KA   | 0.585        | 0.00149 | 0.0402       | 0.00104 |
| Mn-KA  | 0.241        | 0.00251 | 0.0709       | 0.00199 |
| Ti-KA  | 0.229        | 0.00524 | 0.246        | 0.00525 |
| Ba-LA  | 0.125        | 0.02522 | 0.502        | 0.00967 |
| Cl-KA  | 0.0680       | 0.00299 | 0.0182       | 0.00284 |
| Sr-KA  | 0.0491       | 0.00068 | 0.0109       | 0.00061 |
| Sn-KA  | 0.0264       | 0.00234 | N.D.         |         |
| Rb-KA  | 0.0163       | 0.00073 | 0.0105       | 0.00064 |
| Zn-KA  | 0.0130       | 0.001   | 0.0084       | 0.00086 |
| Zr-KB1 | 0.0091       | 0.00355 | 0.0089       | 0.00317 |
| Y-KB1  | 0.0072       | 0.00335 | 0.0050       | 0.00296 |
| Cr-KA  | 0.0068       | 0.00254 | 0.0074       | 0.00221 |
| Pb-LA  | 0.0055       | 0.00217 | N.D.         |         |
| Cu-KA  | 0.0049       | 0.00115 | 0.0017       | 0.00099 |
| Ni-KA  | 0.0042       | 0.00116 | 0.0020       | 0.00113 |
| As-KA  | N.D.         |         | 0.0016       | 0.00079 |
| Ga-KA  | 0.0017       | 0.00101 | 0.0015       | 0.00088 |
| Br-KA  | N.D.         |         | 0.0008       | 0.00069 |
| 合計     | 100.0752     |         | 100.468      |         |

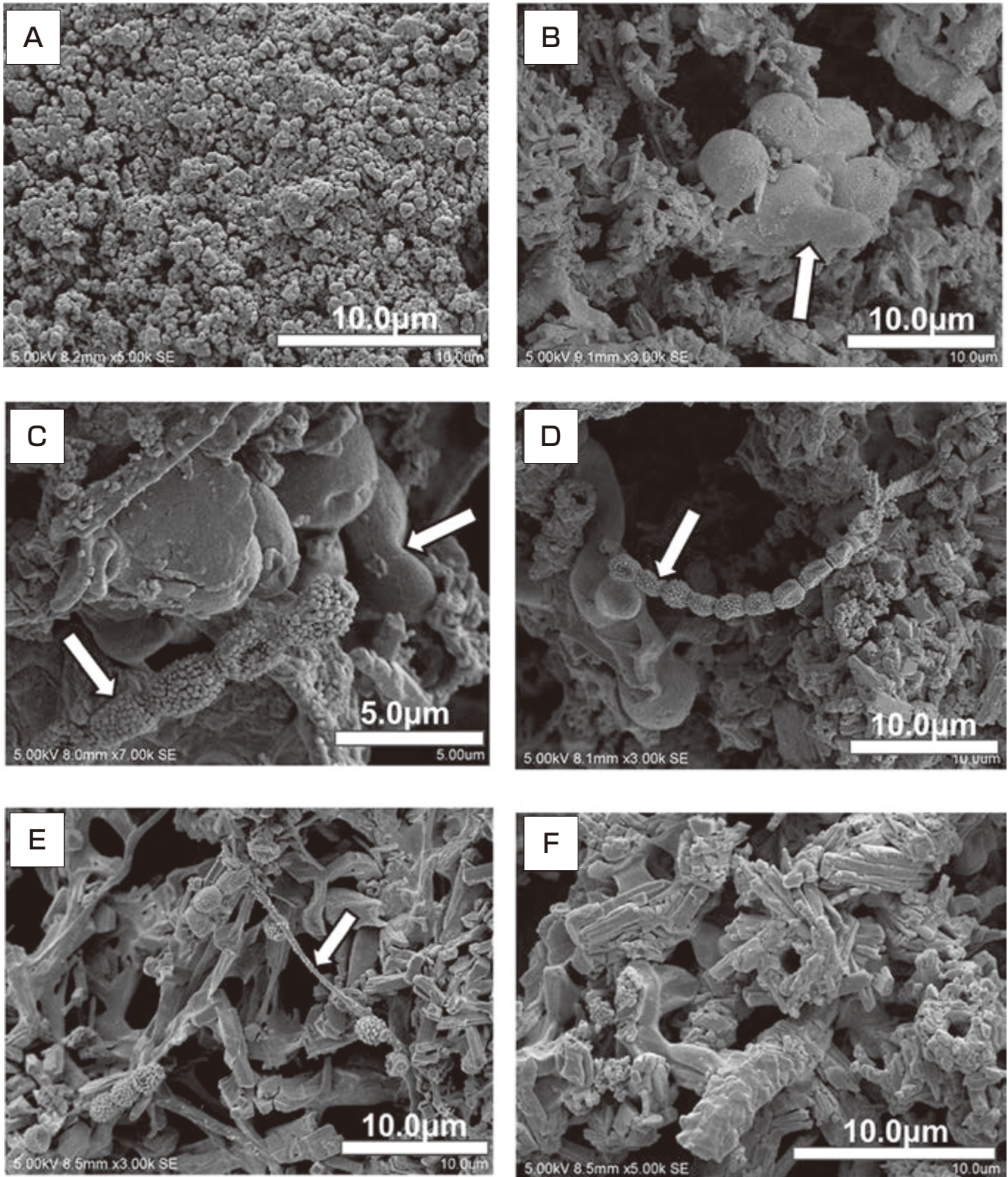
第3表 牧山町黒柿の根の白色部および黒色部のSEM-EDS分析結果と比較。

Table 3 SEM-EDS analyses of the Kurogaki white pith and black parts of central root, Makiyama.

| SEM-EDS<br>元素スペクトル | 根の白色部分  |         |         |         |         |         |         |        | 合計    | 平均 | 根の<br>元素 | 白色部<br>平均 | 黒色部<br>平均 |
|--------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|-------|----|----------|-----------|-----------|
|                    | Point 1 | Point 2 | Point 3 | Point 4 | Point 5 | Point 6 | Point 7 |        |       |    |          |           |           |
| Mg Kα1             | 3.24    | 0.51    | 0.65    | 2.33    | 2.42    | 7.23    | 3.17    | 19.55  | 2.79  |    | Mg Kα1   | 2.79      | 6.10      |
| Si Kα1             | 0.37    | 0.36    | 0.38    | 0.76    | 0.20    | 0.16    | 0.15    | 2.38   | 0.34  |    | Si Kα1   | 0.34      | 5.71      |
| P Kα1              | 7.79    | 10.25   | 12.63   | 7.85    | 11.47   | 12.52   | 12.24   | 74.75  | 10.68 |    | P Kα1    | 10.68     | 30.48     |
| S Kα1              | 4.65    | 6.18    | 7.12    | 4.66    | 6.85    | 7.33    | 7.42    | 44.21  | 6.32  |    | S Kα1    | 6.32      | 10.68     |
| Cl Kα1             | 0.43    | 0.58    | 0.56    | 0.51    | 0.59    | 0.78    | 0.69    | 4.14   | 0.59  |    | Cl Kα1   | 0.59      | 1.88      |
| K Kα1              | 0.08    | 0.06    | 0.24    | 0.12    | 0.04    | 0.03    | 0.14    | 0.71   | 0.10  |    | K Kα1    | 0.10      | 7.15      |
| Ca Kα1             | 82.91   | 81.27   | 77.83   | 82.90   | 77.68   | 70.88   | 74.71   | 548.18 | 78.30 |    | CaKα1    | 78.30     | 31.81     |
| Mn Kα1             | 0.20    | 0.25    | 0.14    | 0.36    | 0.25    | 0.79    | 0.67    | 2.66   | 0.38  |    | MnKα1    | 0.38      | 1.14      |
| Fe Kα1             | 0.06    | 0.01    | 0.00    | 0.00    | 0.06    | 0.00    | 0.33    | 0.46   | 0.07  |    | Fe Kα1   | 0.07      | 0.87      |
| Sr Lα1             | 0.00    | 0.00    | 0.00    | 0.00    | 0.00    | 0.00    | 0.00    | 0.00   | 0.00  |    | Sr Lα1   | 0.00      | 4.10      |
| 合計                 | 99.73   | 99.47   | 99.55   | 99.49   | 99.56   | 99.72   | 99.52   |        | 99.57 |    |          |           |           |

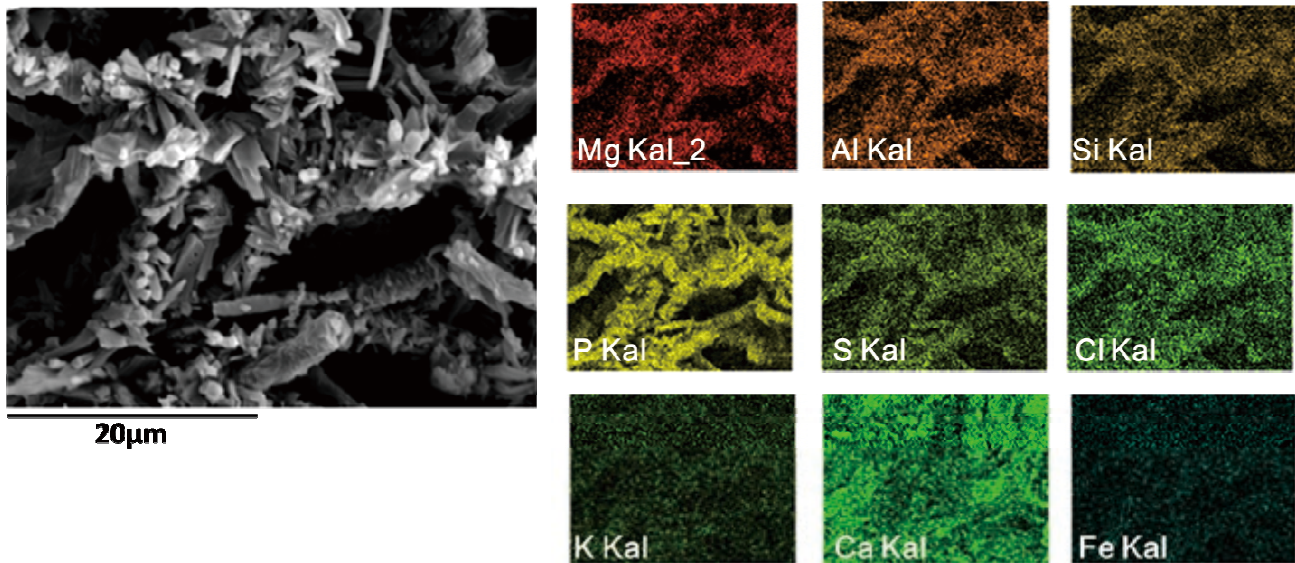
  

| SEM-EDS<br>元素スペクトル | 根の黒色部分  |         |         |         |         |         |         |         |         |          |          | 合計     | 平均    |
|--------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|----------|--------|-------|
|                    | Point 1 | Point 2 | Point 3 | Point 4 | Point 5 | Point 6 | Point 7 | Point 8 | Point 9 | Point 10 | Point 11 |        |       |
| Mg Kα1             | 5.34    | 5.75    | 6.53    | 6.71    | 7.28    | 5.09    | 4.56    | 5.27    | 7.19    | 6.60     | 6.87     | 67.19  | 6.10  |
| Si Kα1             | 5.49    | 13.53   | 2.22    | 4.45    | 1.55    | 16.84   | 2.39    | 2.19    | 2.11    | 10.30    | 1.73     | 62.80  | 5.71  |
| P Kα1              | 34.15   | 30.95   | 35.11   | 38.12   | 17.43   | 29.78   | 24.11   | 33.22   | 31.00   | 31.34    | 30.11    | 335.32 | 30.48 |
| S Kα1              | 12.10   | 10.64   | 11.52   | 13.76   | 5.64    | 12.53   | 8.08    | 11.80   | 10.13   | 11.02    | 10.25    | 117.47 | 10.68 |
| Cl Kα1             | 1.98    | 2.24    | 1.67    | 2.40    | 1.02    | 2.43    | 1.23    | 2.31    | 1.93    | 1.85     | 1.63     | 20.69  | 1.88  |
| K Kα1              | 5.84    | 5.46    | 6.62    | 6.70    | 1.41    | 6.55    | 5.67    | 15.39   | 7.24    | 9.12     | 8.68     | 78.68  | 7.15  |
| Ca Kα1             | 28.65   | 21.94   | 29.86   | 21.87   | 61.64   | 18.70   | 48.41   | 23.96   | 35.55   | 23.39    | 35.92    | 349.89 | 31.81 |
| Mn Kα1             | 1.11    | 1.04    | 1.52    | 1.14    | 1.58    | 1.01    | 0.77    | 1.13    | 1.31    | 1.11     | 0.86     | 12.58  | 1.14  |
| Fe Kα1             | 1.08    | 3.71    | 0.74    | 0.49    | 0.10    | 1.94    | 0.50    | 0.27    | 0.00    | 0.58     | 0.12     | 9.53   | 0.87  |
| Sr Lα1             | 4.26    | 4.72    | 4.21    | 4.35    | 2.36    | 5.14    | 3.56    | 4.47    | 3.54    | 4.70     | 3.83     | 45.14  | 4.10  |
| 合計                 | 100.00  | 99.98   | 95.79   | 95.84   | 97.65   | 100.01  | 99.28   | 100.01  | 100     | 100.01   | 96.17    |        | 99.92 |



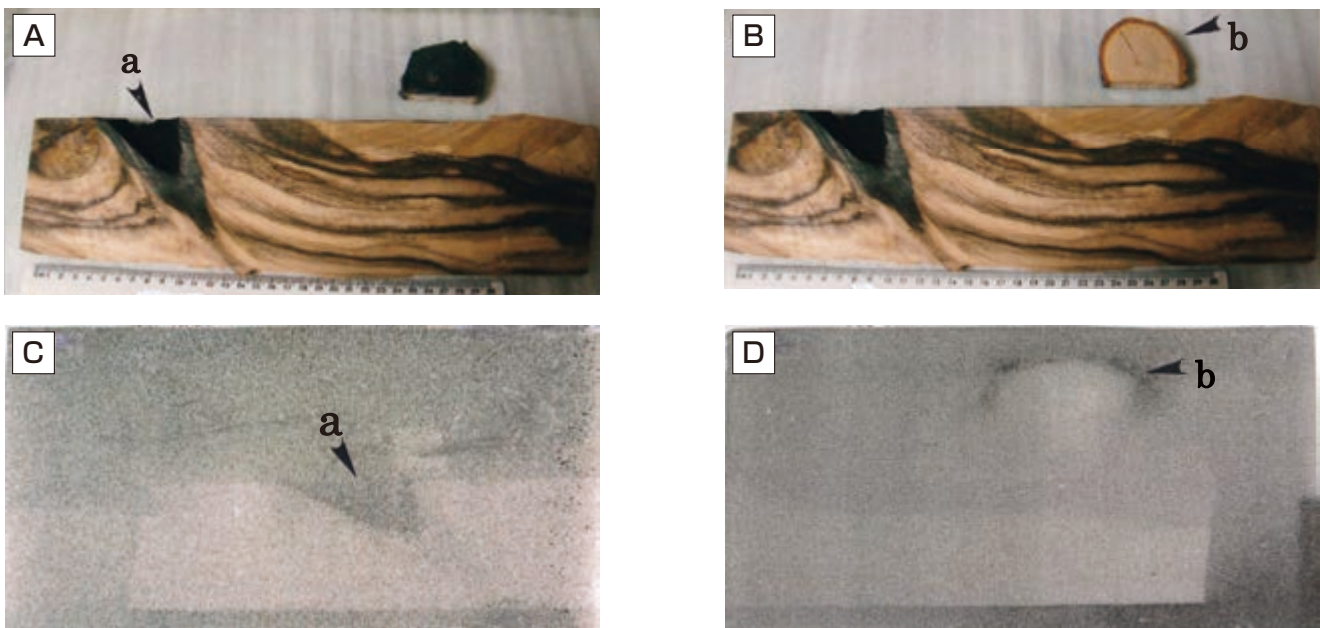
第8図 走査型電子顕微鏡による牧山黒柿の根の中央白色髄の観察。多孔質成形体の表面 (A) には多くの球菌 (B, C, D) と数珠状に連結した微生物 (C, D, E) が認められ、微生物周辺には拍子木状の生体アパタイトの鉱物 (E, F) が形成している。矢印は微生物が分裂して増殖する様子を示している。

**Fig. 8** Scanning Electron Microscopy of white pith of the central root at Makiyama Kurogaki, showing abundance of various typed bacteria (arrows in B, C, D and E) and formation of apatite crystals (E, F).



第9図 牧山町黒柿の根の白色中央部（髓）のSEM-EDS 元素濃度分布図は生体アパタイトの鉱物形成を示している。

**Fig. 9** Scanning Electron Microscopy of Makiyama Kurogaki white spot (pith) at the central root, showing elemental content maps of formation of apatite crystals.



第10図 黒柿のイメージングプレート IP 実験；放射能の高い部分が黒くなる（矢印 a, b が高い部分を示している）。右上の半月型の木片は表面が黒色でも (A)、裏側は白色 (B-b) であり、放射能があるのは樹皮の部分である (D-b) ことを示している。

**Fig. 10** Imaging Plate method showing high radioactive parts at (a) and (b) arrows.

の生体アパタイトの結晶が顕著に認められた（第8図）ことと整合している。これらの分析値は ICP-MS, XRD の結果とも整合している。

多孔質形成体には  $0.1-0.5 \mu\text{m}$  の球状粒子が密に全体を覆い、いくつかの粒子は凝集して数  $\mu\text{m}$  の団塊を形成している (A)。しばしば直径  $3-5 \mu\text{m}$  の球粒状細胞が認められ、分裂状態を示している (B)。その周辺には拍子木状の鉱物粒子が認められる。さらに分裂途中の球菌細胞の周辺には、

微細な粒子に覆われた数珠状に連結した微生物が存在している (C, D)。その数珠状微生物が連結し、発達していく過程を観察することができ、かつ、その周辺には多量の拍子木状の鉱物粒子も認められる (E)。拍子木状の鉱物粒子は数本が束になり団塊を形成している (F) これらの形態は微生物の関与で生体アパタイト鉱物が形成されていく過程を示唆している (第8図)。

これらの拍子木状鉱物が集合している部分の元素濃度分布

写真によれば Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ca の分布が顕著である (第9図). K や Fe も少量認められる. この部分の XRD 分析 (第6図) のハロサイト  $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot H_2O$ , 低温型  $\alpha$ -クリストバライト  $SiO_2$ , 生体アパタイト  $Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$  の同定結果と整合している.

さらに, 黒柿の根の白色部分に見られた拍子木状部分の SEM-EDS ポイント分析結果は Mg (0.65-7.23%), Si (0.15-0.76%), P (7.85-12.63%), S (4.65-7.42%), Cl (0.43-0.78%), K (0.03-0.24%), Ca (70.88-82.91%) を示し, Ca, P, S が主成分である (第3表).

黒柿の黒色部分や腐植に富む土壤にもこのような球菌や粘着性菌糸が認められ, 細胞表面には特徴的な模様や球形微粒子が覆っている. また, 細胞分裂している様子もしばしば認められる. また球菌などの微生物の存在は, 過酸化水素で発泡することと整合している.

放射線量測定と IP 写真の結果

牧山町の黒柿が生育する土壤およびシダ類の生えている土壤の放射線量は, バックグラウンド (60cpm) に対して 90-100cpm と若干高い値を示した. 周辺の畑の土は 70-80cpm とバックグラウンドとほぼ同じであった.

一方, 久世氏提供試料・黒柿の孔雀空の肌色部分 (外側) は, 50-80cpm と低線量であるのに対して, 内側の黒色部分は 70-90cpm で若干高い値を示した (第1図B, 第4表).

ただし, 上記のように低放射線量であっても, イメージン

グプレート (IP) 写真によれば黒柿の黒い部分は, 肌色部分と区別できた (第10図A, C 矢印 a). また, 小さい根の木片断面においても樹皮の部分のみが黒色を呈し, 放射線量が相対的に高いことを示している (第10図B, D 矢印 b). なお, 二つの部分に分かれているのは, プレートの大きさの制限で, 一度に画像を取ることができず, 二つの部分に分けて画像を取得したからである.

ゲルマニウム検出器の測定スペクトル結果

GM サーベイメーター, NaI シンチレーションサーベイメーターで線量測定した試料について, ゲルマニウム半導体検出器を用いたガンマ線スペクトロメトリーによる核種分析法で, 放射性  $^{137}Cs$ ,  $^{235}U$ ,  $^{226}Ra$  等を検出した. 金沢市牧山町の黒柿の内部, 周辺の土壤, シダと土壤, 畑の土壤におけるゲルマニウム検出器によるスペクトルの測定結果を第4表に示した. ほとんどの  $\gamma$  線は  $^{40}K$  あるいは  $^{208}Tl$ ,  $^{214}Bi$  などのトリウム系列およびウラン系列核種からのものであり, 天然放射性核種由来であった.

なお, ここでの計数 (cnt) は, 各試料の測定時間に対する各  $\gamma$  線ピークの全計数を示したものであり, 核種同定のために用いたが, 計数効率が確定できないので絶対値化されていない.

久世氏提供の黒柿孔雀空の放射線量は, 内側と外側とでは, 内側の方が若干高い (第1図B, 第4表). また, 甲斐氏提供の化石化した黒柿の芯部の粉末 (粗粒・細粒) の  $^{134}Cs+$

第4表 黒柿の放射能測定結果.  
Table 4 Radioactivity of Kurogaki samples from Kanazawa and Fukushima areas indicated radio dosage.

| 試料             | 金沢大学にて 2016.4.9. 10:50 - 2016. 4.11. 20:00測定 |                         |                         |                             |
|----------------|--|-------------------------|-------------------------|-----------------------------|
|                | GM サーベイ (cpm)                                | NaI サーベイ ( $\mu Sv/h$ ) | $^{137}Cs$ (cnt)        | $^{235}U$ (cnt), $^{226}Ra$ |
| 金沢市牧山町の黒柿の内部   | 60-80  | 0.07-0.08               | 408.67 ( $\pm 54.22$ )  | N.D.                        |
| 牧山耕黒柿周辺の土壤     | 90-100                                       | 0.07-0.08               | 200.67 ( $\pm 40.59$ )  | N.D.                        |
| シダと土壤          | $\pm 90-100$                                 | $\pm 0.07-0.09$         | 1175.00 ( $\pm 52.41$ ) | 346.00 ( $\pm 75.27$ )      |
| 畑の土            | 70-80  | 0.07-0.09               | 988.67 ( $\pm 66.27$ )  | 1534.00 ( $\pm 142.59$ )    |
| BG             | 60   | 0.07                    | 661                     |                             |
| 久世氏提供試料 (産地不明) |  |                         |                         |                             |
| 黒柿孔雀空の外側       | 50-80  | 0.06-0.08               |                         |                             |
| 内側             | 70-90  | 0.06-0.01               |                         |                             |
| BG             | 50-80  | 0.07-0.08               |                         |                             |

| 試料                | 南相馬放射能測定センターにて 2016.11.29.測定 |                         |                               |
|-------------------|------------------------------|-------------------------|-------------------------------|
|                   | GM サーベイ (cpm)                | NaI サーベイ ( $\mu Sv/h$ ) | $^{134}Cs + ^{137}Cs$ (Bq/kg) |
| 甲斐氏提供試料 (産地不明)    |                              |                         | 290.00                        |
| 化石化した黒柿の芯: 細粒     |                              |                         | 635.25 ( $\pm 436.784$ )      |
| : 粗粒              | 100-120                      |                         |                               |
| 中野氏提供試料 (福島県南相馬市) |                              |                         |                               |
| 身しらず柿の樹皮          | 100-170                      |                         | 3879.063 ( $\pm 194.702$ )    |
| 心材部               | 100-110                      |                         | 306.231 ( $\pm 137.885$ )     |
| 辺材部               | 100-130                      |                         | 240.600 ( $\pm 174.281$ )     |

$^{137}\text{Cs}$  は 290.00 - 635.25Bq/kg であった。この試料の産地は不明であるが購入後、水や土に浸さずに、そのまま屋外に放置していたものである。(第7図, 第4表)。一方、比較のために行った福島県南相馬市原町区馬場に生育する中野氏提供の“身しらず柿”の樹皮の $^{134}\text{Cs} + ^{137}\text{Cs}$  は、3,879.063Bq/kg と非常に高かったが、心材部と辺材部はいずれも 240 - 306 Bq/kg と低い値を示した(第4表)。

## 考 察

近年、国内で生産される黒柿材は極めて少なく、東南アジアからの輸入に頼っており、木材市場に出るのもまれである。従って「黒柿」の科学的研究はほとんど進んでいない。香木(白檀)も超高価で稀な銘木であるが、ベトナムでは、樹林中で生育している木にドリルで穴を開けて、微生物の入った溶液を注入している。その穴に沿って樹脂がしみ込み、硬くなり、香りも味も違ってくる。香りの類は泥の中で嫌氣的な微生物の働きで分解が進むことで、成分が生成すると言われていたが科学的な根拠は報告されていない。本研究の過酸化水素実験でも示したように、カタラーゼは $\text{H}_2\text{O}_2$ を不均一化して酸素と水に変える反応を触媒する酵素(ヘム蛋白質)が黒柿の黒色部に多く存在することを示した。細菌がこの酵素を持つか否かは、細菌を同定するうえで非常に重要であり、カタラーゼテストによって判別できる。カタラーゼの含有量が多いほど、過酸化水素を混ぜた時に多くの酸素が発生することになる。

また、北米では生育中の柿の木に鉛の玉を打ち込み、鉛の周辺が黒茶色になった木材が市場に出回っている。この方法はセルロースと鉛を物理的・化学的に反応させて、材の色を変化させるやり方であると思われるが、化学的なデータは公表されていない。また、日本では個人的に黒柿の種を撒いて栽培し、将来的に孔雀空を作るため、挿し木・接ぎ木・取り木をすることにより二次的に孔雀空を作る試みがなされている。さらに、成熟した柿の木に化学薬品を注入する方法も試みられているが、自然の黒柿は数十年から数百年の歳月の中で孔雀空が形成されるので、現代社会では経済的に成り立たないのが現状である。

一方、江戸時代の加賀藩は当時、黒柿の栽培を推奨したと言われているが、その記録は見当たらない。しかし、金沢市内には黒柿の装飾のある家屋が残っており、本研究地域である金沢市牧山町や俵町の柿の木にも孔雀空が認められたことから、栽培されていた可能性が考えられる。

本研究では、石川県金沢市産の「黒柿」の野外調査、土壌調査、外観をはじめ光学顕微鏡観察による色彩と孔雀空の構造を記載するとともに、「黒柿」の色柄を決定する物理的・化学的・鉱物的・微生物学的要素の実態を明らかにした。特に、孔雀空の色柄の成因と前駆体については、生体鉱物化作用が有力であることを示した。

本研究結果の、第8図、第9図で示した微生物を使い、Ca, S, P, Clなどを添加することで生体アパタイトを形成させ、Ca, S, Kをさらに加えることで黒色の縞模様形成の可能性があることを示唆した。また、Fe, Mn, B, Baも縞模様形成に貢献していることも考えられる(第1表)。

## 樹木の変色現象の原因

樹木の変色原因は大きく分けて、物理・化学的要因と微生物学的要因が考えられている。化学的要因の主体は主にタンニンであると言われている。タンニン(tannins)は、植物の葉などに含まれるポリフェノールの総称であり、結合して水に不溶となったものをフロバフェンと呼んでいる。樹木中のポリフェノール成分が、弱アルカリ性下で酸素・光などの作用で酸化重合して黒色化する(十河1971)。また、昆虫などに運ばれて樹木中に入り込んだ微生物がラッカーゼのような酵素を分泌して、ポリフェノール成分を重合させて変色するが、かならずしも黒色化するとは限らない(Yasue et al. 1975)。さらに、柿の木に含まれるポリフェノール成分の酸化も黒色の原因となり、タンニンは重金属類とキレートを形成して着色する。重金属存在下でタンニンは容易に酸化されて黒色化する。一方では土壤中の鉄分が導管から樹体内に取り込まれ、それが樹木中のタンニンとキレートを形成し、鉄の存在下で酸化・重合する可能性も論じられている(Yasue et al. 1975; Noda et al. 2002; Minato and Morita 2005)。

微生物学的要因としては、炭や石炭の生成初期にはバクテリアや菌類が重要な役割をしていると言われている。微生物は糖類、アミノ酸、揮発性物質を早期に破壊し、より安定なポリマー(セルロース、ヘミセルロース、リグニン、ワックス、レジン)に時間をかけて変化する。初期の段階では主に菌類が好気性条件下で働き、その後、主にバクテリアが嫌気性条件下で活躍する(Ehrlich et al. 2016)。

本研究調査地である金沢市牧山町および俵町に生育している黒柿および土壌の成分を分析したところ、鉄成分はそれほど多くなく、むしろCa, P, Sなどが優勢であった。また、黒色の孔雀空は樹体内で形成されるので、上述の“酸化・重合”論は当てはまらない。一方、柿の木の枝が折れた場所および樹皮の傷の部分、伐採後の切り口は容易に酸化されて黒色になることは一般的に認められる現象である。本研究における甲斐氏から提供された黒柿の残骸は、倒木後、野外に放置されたものであり、全体が黒色化かつ硬化し、高結晶度のクリストバライトに鉱物化したものである。また、黒柿の根の中央に認められた白色の髓の部分に、大量の微生物と共に生体アパタイトが形成されていることが明らかになり、黒柿の孔雀空形成の初期には微生物が関与していることを示した。

## 黒柿の黒色部中のBとBaについて

黒柿の肌色部と黒色部のICP-MS分析結果では(第1表)、黒色部のBは肌色部の5.5倍、Baは15倍含まれていること

を示した。黒色の固体である B と Ba は炭素や珪素に類似した性質を示す。植物にとって B は細胞壁を維持するために必要な必須元素であり、98% は細胞壁に存在する。ホウ素の欠乏は成長障害を引き起こし、逆に、土壌中のホウ素濃度が 1ppm を超えると、葉の周辺や先端が壊死するといった過剰障害を引き起こす。植物では高濃度のホウ素を含む土壌で葉の壊死などの障害が発生し、昆虫に対しては強い毒性を示すことが知られている（野田 1968；Noda et al. 2002）。

イタリアのトスカーナ州都フィレンツェ近郊のラルデレロで産出する地熱蒸気にホウ酸が含まれており、ホウ素を含む鉱石（サツソライト）が発見されている（田崎ほか 2016）。ホウ素は室温では空気と反応しないが、高温では燃焼して酸化ホウ素を形成する。火山におけるマグマの噴出孔近辺や火山性の温泉、湖沼などにおいても、しばしばホウ素の濃縮が見られる。ホウ素は岩石の風化作用によって乾燥地帯にも濃縮されている（国立医薬品食品衛生研究所 2015）。また、イタリアのトスカーナ州・サトゥルニア天然温泉には豆石（Pisoliths）が形成されているが、周辺の褐色の岩石と豆石中にも大量の B および Ba が含まれている（田崎ほか 2016）。なお、Noda et al. (2002)、Minato and Morita (2005) は日本柿（Japanese persimmon; *Diospyros Kaki*）の黒色化した部分の ICP-MS 分析によりホウ素成分が非常に高い値を示したことを報告している。

さらに、2011 年 3 月 11 日に起きた地震、津波、福島原発事故の影響を受けた福島県南相馬市の水田土壌の上に形成したバイオマットの表面には大量の微生物が生息しており、ジブサム、ハライト、石英が認められた。そのバイオマットには Ba, Sr,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  が多く検出した（田崎ほか 2013；Tazaki et al. 2015）。金沢市の甲斐氏宅の野外に放置されていた産地不明の黒柿の残骸からも  $^{134}\text{Cs} + ^{137}\text{Cs}$  が 290.00 ~ 635.25 Bq/kg 認められたが、これは福島第一原発の事故後、空中飛散した 5 年間の放射性物質がこの黒柿に蓄積されたものであろう。その他、 $^{137}\text{Cs}$  の弱いピーク（200 - 988cnt）が黒柿周辺の土壌と一般の畑の土壌に認められた（第 4 表）。多分、福島第一原発事故由来の汚染と思われる。また、周辺のシダと土壌からも  $^{137}\text{Cs}$  が 1175cnt 認められ、 $^{235}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  も若干検出された。

“身しらず柿”の樹皮の  $^{134}\text{Cs} + ^{137}\text{Cs}$  は、3,879.063Bq/kg と非常に高かったが、心材部と辺材部はいずれも 240 - 306 Bq/kg と低い値を示した（第 4 表）。樹皮部の高い線量は福島第一原発事故由来の汚染と思われる。

#### セルロースと珪化木について

本研究試料の「黒柿」の分析結果から、植物細胞膜の主成分は、繊維状の多糖類であり、約 1/3 以上がセルロースである。セルロースの化学式は  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$  であるが、ブドウ糖が脱水結合して長い鎖状になったもので、n が 10,000 から 15,000 にもなる巨大分子である。セルロースがさらに絡み

合ってセルロースマイクロフィブリル（微小繊維）となり、細胞壁の骨格を形成している（堀 2012）。セルロースには種々の誘導体があり、繊維・フィルム・セルロイドなど工業的に広く利用されているが「黒柿」は硬いので主に床柱、茶筆筒、茶道具、ゴルフクラブの取手などに使われている。

一方、樹幹の細胞壁や細胞中に外部から珪酸溶液がしみ込み、内容物と置換・沈殿し、材全体がオパールまたはメノウ化したものを珪化木と呼んでいる。このような無機塩置換型の石化化石材（petrified wood）を鉱化石材（per mineralized wood）と呼ぶことが多く、珪化木はその中の一保存形態である。

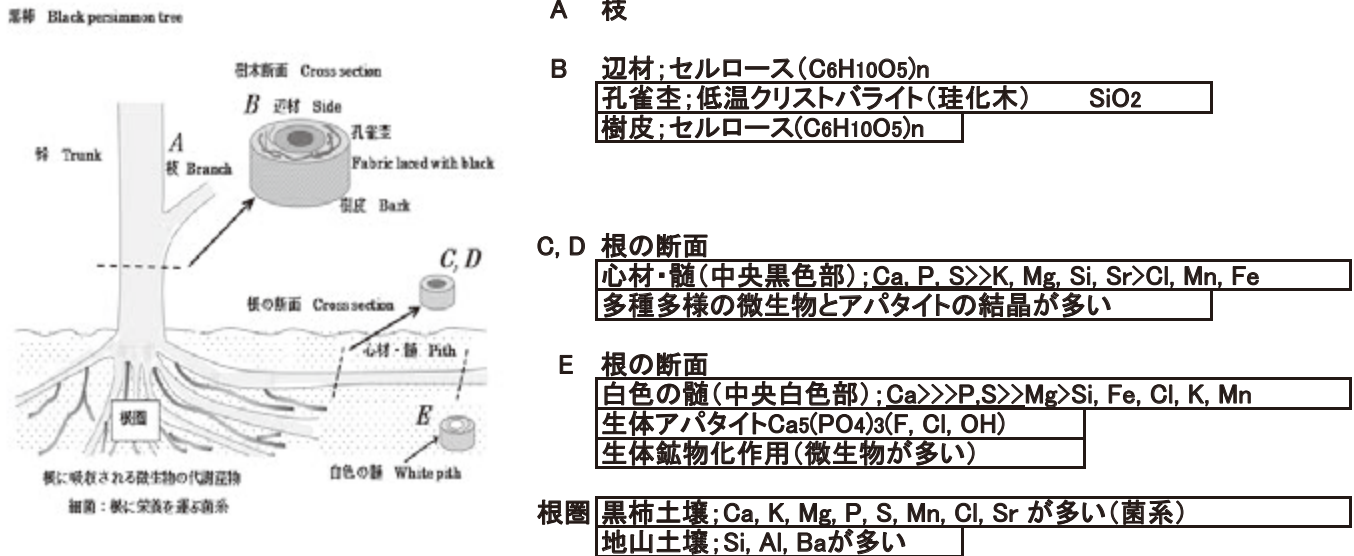
本研究試料の「黒柿」の XRD 分析結果（第 7 図）では、セルロースの他、低温型  $\alpha$ -クリストバライト、生体アパタイト（燐灰石）、ハロイサイトが含まれていた。外に放置され形骸化した黒柿は黒色部分が残る、高結晶度の低温型  $\alpha$ -クリストバライトが形成していた。粘土鉱物の一種であるハロイサイトは、膨大な表面積を持ち、化学反応に提供できるほど小さいので、土壌の浸出液からイオンを引き出し、それを植物の根と交換することが容易にできるであろう。土壌は植物の成長を支えるとともに微生物をも養う働きをする相互関係にある。すなわち、黒柿の黒色化した幹に形成する孔雀空は共生体としての微生物の関与でできた“珪化木”といえることができる。本研究結果は黒柿が“珪化木”になる前駆体として根の中央白色部に生息する微生物（球菌）が関与して作った生体アパタイトであることを示している。

土壌菌類と植物の根系に見られる関係は、地衣類が共生体と認められたのと同じころ発見された。植物を支える菌根菌の菌糸は、根の中に侵入して、水に溶けた養分を絞り出し、かき集めていると考えられている。しかし、腐植に富む土であれば土壌菌類は菌根菌だけとは限らず、木材腐朽菌、落葉分解菌、昆虫寄生菌、菌生菌、センチュウ捕食菌類などさまざまな生活型を持った菌類が含まれている（ニコラス 2016；モンゴメリー・ビクレレー 2016）。

#### 黒柿の成長過程と生体鉱物化作用

本研究による XRF, ICP-MS, XRD, SEM-EDS の化学・鉱物組成分析と電子顕微鏡による元素濃度分布図、ミクロンレベルの化学組成から、黒柿の孔雀模様の形成過程を明らかにした。特に、根の中央の白色部分における生体アパタイト鉱物の前駆体形成に、球菌をはじめとして、さまざまな微生物が関与していることを明らかにし、生体鉱物化過程における元素の増加傾向を図示した（第 11 図）。

黒柿の根の白色部分で球菌などの微生物が Ca, P, S, Cl などを取り込み、生体アパタイトを形成する。次に、黒柿の成長にしたがって、Ca, P, S に加えて K, Mg, Si, Sr も多く取り入れて黒色の縞模様（孔雀空）を形成していく。Cl, Mn, Fe に加えて、さらに B, Ba の微量元素も取り込みながら縞模様を発達させる。なお、Cl はほぼ一定で変化しない。



第 11 図 黒柿の生体鉱物化過程における元素の増加傾向。  
 Fig. 11 Illustrated elemental content processes of Kurogaki (Black persimmon), indicated bio-mineralization.

最終的には、樹木・樹皮の主成分であるセルロースと共にハロイサイト、低温型  $\alpha$ -クリストバライトなどの鉱物を形成し、珪化木となる。

黒柿の根の周辺の土壌(根圏)に生息する微生物の環境(菌系)には、すでに Ca, K, Mg, P, S, Mn, Cl, Sr が多い。微生物は植物の根毛一本一本を取り巻いている。植物は土の中に栄養豊富な滲出液を分泌し、有益な微生物を根に引き寄せているのである。その環境から黒柿の根の中央に侵入した微生物は Ca, P, Cl を使って増殖しながら生体アパタイトを作り、さらに勢力範囲を周辺に拡大しながら繁殖したと考えられる。その過程で、微生物の増殖にはあまり関与しない Si, Sr, Mn, Fe などは廃棄物として黒色部に残され珪化木したのではないかと考えられる。CaCO<sub>3</sub>, Fe (黄鉄鉱, 褐鉄鉱) などの鉱物質の沈着による樹幹化石が知られている。一方, Ca, P, S はさらに微生物によって、根から幹へ、そして枝へと運搬されて、廃棄物として残存した部分に孔雀空が作られたのであろう。なお、生体中に固定される有機炭酸塩鉱物 CaCO<sub>3</sub> は、形成初期には非晶質または低結晶性であるため XRD 回折図には表れないことも考えられる (Krumbein 1983)。

**黒柿の特徴と見分け方**

従来、黒柿の縞模様は切ってみないと白いか黒いかかわらないという偶然性に頼っていた。現在も、黒柿がいつ、どこで、どのようなタイミングで伐採されてきたか不明な点が多々あったが、本研究により、黒柿の特徴や見分け方が明らかになった。その見分け方を第 5 表にまとめた。野外で行える調査は、枝や幹の黒色部の有無を目視によって色の変化を

観察すること、放射性物質を測定し紫外線照射で色の変化を観察すること、さらに、着色部分に過酸化水素をふりかけて発泡具合を見ることなどがあげられる。すなわち、形態観察、化学組成分析結果から、黒柿の孔雀空形成の前駆体がこの根の中心の白色部であり、微生物関与による生体鉱物化作用を裏づけている。

一方、持ち帰った黒柿の一部について、室内においてイメージングプレート法で写真を撮り、薄片の光学顕微鏡観察、粉末の X 線回折分析、粉末またはチップの ICP-質量分析、粉末または鱗片の走査型電子顕微鏡による観察と化学分析を行うことにより、黒色の孔雀空の有無を見分けることができると考える (第 5 表)。

**微生物関与で鉱物ができる生体鉱物化作用**

ほとんどすべての樹木の根は菌類と共生して菌根を形成している。菌根が形成されるのはまだ表皮が残っていて樹皮がコルク化していない細根部分である。菌根の種類はアーバスキュラー菌根、外生菌根、内外生菌根、ツツジ型菌根、モノトロポイド型菌根、アープトイド型菌根、ラン型菌根の 7 種類に分けられる (堀 2012)。特に、菌根菌は土壌中を移動しにくい。菌根が形成されている樹木と形成されていない樹木とでは成長量が全く異なっている。例えば、樹高 30m になる樹木も菌根が形成できないときは数 m の高さにしかならないと考えられている (堀 2012)。また、李 (1988) はドロノキ材中の木口面に形成したカルサイトの結晶とその成長について研究している。ドロノキの海绵状組織や柵状組織には球菌、桿菌、数珠状に連なった糸状菌があり、その走査型電子顕微鏡写真が公表されているが、カルサイトの結晶化と微

第5表 黒柿の特徴と見分け方.

**Table 5** Chemical, physical, biological and mineralogical characteristics of Kurogaki (Black persimmon) with beautiful black “peacock pattern” and ordinal cross section.

| 観察と分析方法  | 黒色孔雀杣  | 辺材の杣目  |
|--|--|--|
| 目視観察<br>放射能測定<br>紫外線照射<br>イメージングプレート<br>過酸化水素反応<br>土壌の過酸化水素反応<br>X線回折分析(根の中央白色部)<br>X線回折分析(幹の黒色部)<br>ICP-質量分析<br>光学顕微鏡観察 | 黒色<br>少し高い<br>赤紫色<br>黒色になり反応あり<br>発泡する<br>発泡する<br>セルロース、生体アパタイト、ハロイサイト<br>残骸;低温クリスタライト(珪化木)<br>K, Ca, Mg, S, Al, Fe, P, Mn, B, Ba多い<br>黒褐色の部分が多い | 肌色<br>バックグラウンド<br>変化なし<br>変化なし<br>変化なし<br>変化なし<br>セルロース<br>セルロース<br>黒色部より少ない<br>肌色 |
| 走査型電子顕微鏡観察<br>エネルギー分散分析  | 根の中央部には微生物と拍子木状結晶が多い<br>根の中央白色部 (Ca >>> P, S >> Mg > Si, Cl, K, Mn, Fe, no Sr)<br>根の中央黒色部 (Ca, P, S >> K, Mg, Si, Sr > Cl, Mn, Fe)               | 微生物は少ない  |
| 蛍光X線分析   | 黒柿土壌<br>Ca, K, Mg, P, S, Mn, Cl, Srが多い   | 地山土壌<br>Si, Al, Baが多い  |

生物との直接関与については述べていない。

本研究の SEM-EDS 観察により、黒柿の根の中心部の白い部分には必ずと言っていいほど球菌、数珠状に連なった微生物(菌根)が存在すること、また、球菌が分裂して増える様子や菌体表面の特徴的な紋様が明らかになった(第2図1A, 第3図E)。その周辺には拍子木状の生体アパタイト  $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$  の結晶が形成されていた(第6図, 第8図EF, 第9図)。すなわち菌根菌は、根がもっとも吸収しにくいリン酸を効率よく吸収するので、黒柿にとって菌根形成は成長に不可欠であることを示している。つまり、植物と土壌生物(特に細菌と菌根菌)の相互作用で生体アパタイトが形成されたと言える。

石川県金沢市俵町の地質・岩石・土壌と生体鉱物化作用

植物の世界では、相応の菌類と細菌が土壌にいる限り、岩石さえも食物として利用できる(モンゴメリー, ビクレー 2016; ニコラス 2016)。本研究対象の石川県金沢市俵町で発見された黒柿について、根を裏返すと、密集する根の間に多数の地元産の岩石である戸室石の小石が認められた。戸室石(安山岩)は、金沢市の南西部にある戸室山が約50万年前に噴火でできた溶岩円頂丘の火山岩である。

なお、戸室石で作った露天の足湯・岩山装置に1年間地下水を流下させると、短期間でバイオマットとバイオクレアが生成した。そこには緑藻類、藍細菌が顕著に認められ、数珠状の群体を作る珪藻類やバクテリアといっしょにスメクタイトとゼオライトの形成が認められた。バイオマットの XRF 分析によれば、Si (19.3-29.8%), P (2.0-4.2%), S (1.5-3.6%), K (6.2-18.1%), Ca (7.4-17.4%), Mn (2.7-9.1%), Fe (30.4-45.4%), Sr (0.4%) が検出された(田崎 2008)。本研究地である俵町の黒柿畑において、風化した戸室石から Ca, S, P, Si など

の無機栄養素を菌類が吸収して、生体アパタイトを形成することが十分考えられる。

土壌中の微生物間の捕食・被捕食の関係は植物が利用できる窒素、カリウム、リンの重要な源泉となっていることが報告されている(モンゴメリー・ビクレー 2016)。微生物は栄養素を必要とされる場所(植物の根)に運んでいる。土壌サンプルを採取すると、細菌の死骸が、砂、シルトの粒子一つ一つに大量に積み重なっていることが明らかになった。死んだ微生物は土壌有機物の最大80%を占めている。特に、土壌微生物は根のまわりに多く、このにぎわっている範囲は“根圏”と呼ばれ、植物の根毛一本一本を取り巻いている。植物は土の中に栄養豊富な滲出液を分泌し、有益な微生物を根に引き寄せているとも考えられている(モンゴメリー・ビクレー 2016)。

なお、木の化石化には次の3つが知られている(Robin et al. 2015; Benzerara et al. 2016; Bindschedler et al. 2016)。

- (1) ジェット (jet; 黒玉): 水中で長い年月を経て化石化した樹木をさす。ジェットは樹木の幹そのものの化石である。
- (2) 石化作用: 植物細胞には細胞の外側にセルロースを含む細胞壁があり、表皮細胞にはクチクラ、維管束の木細胞にはリグニンが沈着する。
- (3) 珪化木: 化石化作用のうち、石化の代表的な例は珪化木である。CaCO<sub>3</sub>, Fe (黄鉄鉱, 褐鉄鉱)などの鉱物質の沈着による樹幹化石が知られている。もともと木の木部が化石になる過程で珪酸成分を多く含む液が侵入し、沈着または、交代するような作用を受けたものをいい、生物学などと共通した内容も多い。



## 結 論

この論文では、なぜ黒柿の心材や辺材に美しい孔雀の羽根のような模様（孔雀空）ができるのかを解明するために、金沢市内に生育している牧山町と俵町の2ヶ所の黒柿を採取して、IP, XRD, ICP-MS, XRF, SEM-EDSの方法で、物理化学的、微生物的、鉱物学的特徴を調べた。本研究試料の黒柿の根の中心にある白色部分のXRD分析では、木材の主成分であるセルロースの他に低温型 $\alpha$ -クリストバライト、生体アパタイト（燐灰石）、ハロイサイトが含まれていた。また、SEM-EDSによる観察と分析から数珠状に連結した微生物と拍子木状鉱物が認められた。微生物と生体アパタイトの元素濃度分布写真はMg, Al, Si, P, S, Cl, Caの分布を示した。黒柿の黒色部分に過酸化水素を注ぐと激しく発泡し、有機物や微生物の存在を確認した。

さらに、IP写真や放射線量測定の結果から、黒色部分には $^{137}\text{Cs}$ などの放射性核種の存在も認められた。XRFとICP-MS分析により、黒色部分にはK, Ca, Mg, S, Al, Fe, P, Mn, B, Baが肌色部分より数倍多いことが明らかになった。同様に黒柿土壌は一般地山土壌と比べ、これらの元素の含有量も高いことが明らかになった。

黒柿の黒色化した幹に形成されている孔雀空は“珪化木”ということが出来る。“珪化木”の前駆体として、微生物（主に球菌）の関与で形成する生体アパタイトの鉱物化が認められた。黒柿は、放射性核種をともないながら、B, Br, Ca, S, K, Pなどの元素を取り込み、ゆっくりと成長し、微生物の存在下で黒色の縞模様を形成させていく。

謝辞：金沢大学の瀬尾悌介博士には光学顕微鏡写真の撮影、文献検索についてご教示をいただいた。金沢市俵町の久世紀代子氏からは黒柿の台座試料の提供を受けた。また、金沢市牧山町のアルベロ店主の甲斐 宏氏、東京都中野区の小林和則氏、福島県南相馬市原町区馬場の中野幹夫氏からも試料を提供していただいた。高橋 久博士、奥野正幸博士、林 隆志氏、榎場達雄氏、山本幸子氏、四ヶ浦 弘博士、金 正逸氏、石倉睦雄氏、俵町と牧山町の住民の皆様には、試料採取や情報交換などで大変お世話になった。また、俵町における柿の木の手採では、Vin de la Bocchiの本多雅人氏にお世話になった。田崎広野氏には図表の作成でお世話になった。皆様に感謝申し上げます。本研究論文についての的確な助言とご教示をいただいた査読者の橋 隆一博士および宮城晴耕会員に感謝申し上げます。本文と図表の構成について足立久男会員からは詳細なご指導をいただき心から感謝申し上げます。

## 文 献

Benzerara K, Jennyfer M and Thibaud C (2016) Biomineralization: Towards a Unification of Concepts in Chemistry, Physics, Earth

- Sciences and Biology. (<http://www.mdpi.com/si/minerals/biomineralization>) Minerals (ISSN 2075-163X).
- Bindschedler S, Cailleau G and Verrecchia E (2016) Role of Fungi in the biomineralization of calcite. Minerals, 6:41. doi: 10.3390/min6020041 (<http://www.mdpi.com/2075-163X/6/2/41>).
- Ehrlich HL, Newman DK and Kappler A (2016) EHRlich'S Geomicrobiology Sixth Edition. CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC, Boca Raton London, New York, 635p.
- 堀 大才 (2012) 絵でわかる樹木の知識. 講談社, 東京, 175p.
- 小暮敏博 (2015) 放射性Csを吸着している粘土鉱物はどのようなものか—IP オートラジオグラフィと電子顕微鏡による探索—. 粘土科学, 54: 22-27.
- 国立医薬品食品衛生研究所 (2015) 環境保健クライテリア No.204 ホウ素. <http://www.nihs.go.jp/hse/ehc/sum3/ehc204/ehc204.pdf> (参照 2015.6.2).
- Krumbein WE (1983) Microbial Geochemistry. Blackwell Scientific Publications, 330p.
- Minato K and Morita T (2005) Blackening of Diospyros genus xylem in connection with boron content. Jour Wood Sci, 51: 659-662.
- モンゴメリー・デイビッド, ビクレー・アン (2016) 土と内臓：微生物がつくる世界. 築地書館, 東京, 333p.
- 中野準三 (1967) リグニンの化学構造と色. 材料, 16: 34-43.
- ニコラス・マナー (2016) 小川 真訳, 生物界をつくった微生物. 築地書館, 東京, 252p.
- Noda E, Aoki T and Minato K (2002) Physical and chemical characteristics of the blackened portion of Japanese persimmon (*Diospyros kaki*). Jour Wood Sci, 48: 245-249.
- 野田光男 (1968) 赤坂石灰岩の紅縞と更紗の成因について. 地質雑, 74: 313-317.
- 李 起泳 (1988) ドロノキ材の結晶とその成長. 北海道大学農学部演習林研究報告, 45: 717-788.
- Robin N, Bernard S, Miot I, Blanc-Valleron MM, Charbonnier S and Petit G (2015) Calcification and diagenesis of bacterial colonies. Minerals, 5: 488-506. doi: 10.3390/min5030488 (<http://www.mdpi.com/2075-163X/5/3/488>).
- 田崎和江 (2008) 露天の足湯・岩山装置に形成したバイオマットとバイオクレ. 粘土科学, 47: 240-254.
- 田崎和江・竹原照明・石垣靖人・中川秀昭 (2013) 放射能汚染した水田土壌と生物におけるSr, Cs, Np, Puの分布. 化石研究会, 46: 35-57.
- Tazaki K, Shimojima Y, Takehara T and Nakano M (2015) Formation of microbial mats and salt in radioactive paddy soils in Fukushima, Japan. Minerals, 5: 849-862. doi: 10.3390/min5040529 (<http://dx.doi.org/10.3390/min5040529>).
- 田崎和江・田崎史江・奥野正幸・竹原照明・石垣靖人・中川秀昭 (2016) イタリア・トスカーナ州・サトゥルニア天然温泉における豆石の形成. 地質雑, 122: 45-60.
- 十河村男 (1971) 樹皮リグニンおよび樹皮フェノール類に関する研究. 香川大学農学部紀要, 25: 1-73.
- Yasue M, Ogiyama K and Ichinei J (1975) Extractive components in black portion of Japanese persimmon (in Japanese). Proceedings of the 25<sup>th</sup> Annual Meeting of the Japan Wood Research Society, 180p.

田崎和江・竹原照明・橋田由美子・橋田省三・中村圭一・横山明彦・青木小波・田崎史江. 2017. 希少銘木「黒柿」の物理化学的特徴と生体鉱物化作用. 地球科学, 71, 97-113.

TAZAKI Kazue, TAKEHARA Teruaki, HASHIDA Yumiko, HASHIDA Shozo, NAKAMURA Keiichi, YOKOYAMA Akihiko, AOKI Conami, TAZAKI Fumie. 2017. Physical and chemical characteristics and biomineralization of "Scarcity Black Persimmon Tree". Earth Science (Chikyu Kagaku), 71, 97-113.

### 要 旨

黒柿はカキノキ科の一つであり、幹・枝・根の断面に黒色の部分があり、心材や辺材には縞が美しい孔雀の羽根のような模様（孔雀空）がある。孔雀空は何百年と樹齢を重ね、かつ、様々な条件を満たした柿の木だけが黒と白の美しい模様を持つようになった希少な銘木である。材質が堅硬で粘りもあり、細かい細工をする指物に適しており和家具、茶道具などが金沢伝統工芸品となっている。しかし、江戸時代に加賀藩が黒柿の栽培を行っていたとされるものの、その科学的な記録はない。なぜ柿の木の幹に黒い色の美しい模様ができるのかを究明するために、石川県金沢市内に生育している黒柿を採取して、IP, XRD, ICP-MS, XRF, SEM-EDS, 放射能測定器を用いて物理化学的、鉱物学的、微生物学的特徴を調べた。本研究試料の「黒柿」のXRD分析では、セルロースの他に低温型 $\alpha$ -クリストバライト、生体アパタイト（燐灰石）、ハロイサイトなどの粘土鉱物が含まれていた。黒柿の黒色化した幹に形成する孔雀空は“珪化木”ということが出来る。本研究結果から、①黒柿が“珪化木”になるには、まず、根の中心の白色部に認められた微生物が $\text{Ca} \gg \text{P}$ ,  $\text{S} \gg \text{Mg} > \text{Si}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Mn}$ を取り込み、生体アパタイトを形成する。②成長するにしたがって、放射能核種や $\text{B}$ ,  $\text{Br}$ を伴って、さらに $\text{Ca}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{S} \gg \text{K}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Sr} > \text{Cl}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ などの元素を取り込みながら黒色化する。③そして、年月を経るにしたがって、幹の辺材部に黒色の縞模様（孔雀空）を作りながら低温型 $\alpha$ -クリストバライト（珪化木）を形成することが明らかになった。