法隆寺の古材はいつ伐採されたか —TOF-SIMSの古材伐採年推定への適用—

齋藤香織¹・光谷拓実²・福島和彦¹

¹名古屋大学大学院生命農学研究科

〒464-8601 愛知県名古屋市千種区不老町

²総合地球環境学研究所

〒603-8047 京都府京都市北区上賀茂本山 457 番地 4

(2008 年 8 月 1 日受理)

Application of TOF-SIMS for Estimating the Felling Date in Discolored Ancient Woods by Discriminating the Indistinguishable Sapwood from Heartwood

Kaori SAITO¹, Takumi MITSUTANI²
and Kazuhiko FUKUSHIMA¹

¹Graduate School of Bioagricultural Sciences,
Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, 464-8601

²Research Institute for Humanity and Nature,
457-4 Motoyama, Kamigamo, Kita-ku, Kyoto 603-8047

(Received August 1, 2008)

In dendrochronology, the felling date that affects the construction date of architectures can be estimated by using a statistical average number of sapwood rings only in woods having a recognizable sapwood/heartwood boundary. However, it could not be estimated in discoloured woods previously because of the indistinguishable sapwood. In this paper, we report a method that can discriminate the indistinguishable sapwood from heartwood in a discoloured ancient wood of Hinoki cypress by the direct mapping of molecular ions of specific substances using time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS). The results allowed the determination of the felling date of the discoloured wood. TOF-SIMS has shown to be useful for investigating the distribution of minute amounts of chemical components in woods.

KEYWORDS : time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS), imaging, sapwood, heartwood, felling date

1. 心材と辺材

木の切り株や丸太の断面を見ると、一般的に、色の濃い中心部分である心材と、その周辺部の色の薄い部分である辺材が肉眼で判別できる (Fig. 1)。

心材は全て細胞の死んだ部分であり、辺材の一部（柔細胞）は生きていて、栄養貯蔵などの役割を担う¹⁾。心材の濃い赤っぽい色は、心材に多く蓄積されたポリフェノール類の色に由来する¹⁾。これらポリフェノール成分は、辺材が心材になるとき、つまり、辺材の細胞が死ぬときに作られる。樹木では、樹皮のすぐ内側に存在する形成層から木部細胞が作られ、幹が太くなっていく。新しく作られた細胞は、辺材としての機能を何年か果たした後、やがて死に、心材となって樹体を支えている。

以上のように、心材と辺材は一般的に色で判別できるが、この判別が、考古学という意外な分野で大変重要な意味を持つ。本稿では、心材と辺材の識別を、表面科学分析を用いて科学的に証明する方法を紹介する。

2. 古材の伐採年推定における辺材と心材の識別

今回紹介する測定試料は、法隆寺に使われていたヒノキ古材である (Fig. 2)。この木材が樹木から切り倒された年（伐採年）を推定する²⁾。法隆寺は、よく知られているように、7～8世紀ごろの飛鳥時代に奈良に建てられた世界最古の木造建築であり、1993年に日本で初めて世界遺産に登録されている。法隆寺にある建物のほとんどがヒノキで造られていることはご存知だろうか。ヒノキは、古くから日本で広く使われ、日本の木の文化を築いてきた。

まず、この古材に残っている年輪の年代を「年輪年代法」を使って決定する。年輪は、一年周期の成長によってでき、夏から秋にかけて作られる細胞は、春から夏の細胞に比べて、小さくて壁が厚い細胞である (Fig. 3)。年輪年代法は、一年輪の幅が、気候などのまわりの環境に左右され、広がったり狭くなったりすることを利用して、過去の年輪幅の変動パターングラフと照らし合わせることで、調べたい未知の年輪の年代を割り出す。今回、日本のヒノキ特有の統計的な年輪幅の変動パターンを用いた年輪年代法により、法隆寺古材に残っていた最も外側の年輪は、705年であることがわかった (Fig. 2)。次に、伐採年を推定する。

伐採年は、樹皮のすぐ内側の年輪の年代であるが、法隆寺古材には樹皮がすでに残っていない。ここで、辺材

Fig. 1. (color online). A transverse section of the stem of a Hinoki cypress (*Chamaecyparis obtusa*) showing sapwood and heartwood.

Fig. 2. (color online). A transverse section of a discolored ancient architectural wood of Hinoki cypress derived from the Horyuji Temple in Japan. Dendrochronological analysis showed that the date of the outermost ring of the wood was 705 A.D.

Fig. 3. A transverse section of *Sequoia sempervirens* (D. Don) Endl, showing latewood and earlywood. The part of the figure was reproduced from reference 3).

の識別が決め手となる。なぜなら辺材は、どのくらいの年輪数を含むのか、木の種類や幹の太さにより、ある程度わかっているからである。つまり、辺材と心材の境界の年代に、辺材の平均年輪数を足したものが、推定伐採年である。実際には、残存していた辺材の年輪数や、辺材の統計的平均長さを考慮して伐採年を算出する。よって、法隆寺古材に辺材が残っていなければ、伐採年を推定することはできない。

ここで本稿の主題であるが、木材が古くて変色し、辺材と心材の境目が肉眼で判別できない場合が問題とな

る。Fig. 2 に示した法隆寺古材を確認すると、辺材と心材の境目は判定できず、辺材部分があるのかどうか定かではない。このような場合、これまでは、伐採年がわからず、歴史的建造物の建築年代に決着をつけることができなかった。もし法隆寺古材に辺材が残っていて、心材との境目がわかれば、伐採年は、容易に推定することができる。我々は、心材と辺材に色の違いはなくても、化学成分の違いにより、境界が特定できるはずだと考えた。

3. 化学成分の違いに着目

心材成分は、フラボノールやテルペン類であり、有機溶媒や水によって抽出可能な低分子化合物である¹⁾。これらの化合物は、心材に数%から数十%にわたって含まれ、辺材には一般的に存在しない。心材と辺材の化学成分の違いを調べるには、通常、心材と辺材部分を切り分け、心材成分を抽出して、量と構造を調べる。しかし今回の場合、1ミリメートルに満たない幅の年輪を全て切り分けるのは、非常に困難である。また、試料が貴重であるので、より少ない採取量で調べる必要がある。そこで、非常に薄い木材切片から化学成分を検出可能であり、顕微分析の機能を併せ持つ、飛行時間型二次イオン質量分析 (time-of-flight secondary ion mass spectrometry: TOF-SIMS) を適用することを試みた²⁾。

4. TOF-SIMS の原理

TOF-SIMS は、金やガリウムなどのイオン (一次イオン) の照射によって、試料表面から放出される様々なイオン (二次イオン) を検出することにより、表面の化学構造を調べる機器である⁴⁾。一次イオンの照射といっても、試料が粉々に壊れるわけではない。試料のごく最表面から二次イオンが放出される。よって測定後も、もとの試料の微細構造が保たれている。試料から放出された原子や分子などの二次イオンは、飛行時間型の質量分析計 (TOF-MS) により、質量ごとに分類される。TOF-SIMS の最も魅力的な機能は、これら二次イオンが発生した試料上の場所がわかることであり、イメージングと呼ばれる。検出された全ての二次イオンの発生場所が記録されることにより、試料の形状や微細構造がわかるだけでなく、ある特定イオンだけの分布を描くことができる。イメージの空間分解能は約 1 μm である。

SIMS は従来、半導体の分野で広く使われてきたが、近年生体分野に適用されるようになった⁵⁾。しかし、これまでに、木材に適用した例は非常に少ない⁶⁾。

5. TOF-SIMS によるヒノキ心材成分の検出

ヒノキ心材と辺材を識別する実験の流れとして、①心材と辺材の違いをよく表す化学成分の特徴的二次イオンを同定する、②心材と辺材が識別可能な木材において特徴的二次イオン分布を調べる、③古材における特徴的イオンの検出・分布を調べる、という段階が必要となる。

Fig. 4 に、ヒノキに特有の心材成分であるヒノキニン (分子量 354)、ヒノキレジノール (分子量 252) を抽出精製した化合物の TOF-SIMS 正イオンスペクトルを示す。この結果、ヒノキニンは m/z 353、ヒノキレジノールは m/z 251 に分子イオン $[M-H]^+$ が検出されることがわかった。 m/z は質量/電荷の比を表す。分子イオンより小さい質量の多数のピークは、分子が開裂してできたイオンである。化合物によっては、分子イオンの強度が非常に小さい、または検出されない場合もある。

次に、同定したヒノキニンとヒノキレジノールの分子イオンが、実際に木材切片から検出されるかどうか確認した。心材と辺材が判別できる木材から薄い切片 (厚さ

約 100 μm) を切り出し、心材と辺材部分から得たスペクトルを Fig. 5 に示す。心材におけるヒノキニン m/z 353 とヒノキレジノール m/z 251 の分子イオンピークは、辺材に比べて強度が非常に高いものであった。

では、これらヒノキニンとヒノキレジノールの分子イオン強度が、辺材から心材にかけて、どのように変化するかをみてみよう。TOF-SIMS では、測定場所を CCD カメラのモニター画面で確認しながら移動させていくことが可能である。辺材から心材にかけての連続した年輪をひとつずつ測定した結果を Fig. 6 に示す。分子イオンの強度は、検出された全てのイオン (total ion) の総カウント数で割ることにより、標準化している。これにより、測定したスペクトル間で、より正確にイオン強度を比較することができる。

Fig. 6 から、ヒノキニンとヒノキレジノールの分子イオン強度は、辺材部分は非常に微量であり、心材になると直前の年輪で急激に増加し、心材になると減少した。しかし、減少はみられるものの、辺材よりは顕著に多い量である。ヒノキニンとヒノキレジノールが急激に増加した心材直前の部分は、移行材と呼ばれる。移行材の年輪は白っぽい色で、ここで心材成分が合成されると考えられている。Fig. 6 における心材でのヒノキニンとヒノキレジノールの減少の理由として、これらの化合物が他の物質に変換した、または、重合したことが考えられるが、今のところ理由はわからない。

ここまでの結果から、ヒノキニンとヒノキレジノールの分子イオンを指標として、心材と辺材を識別できることがわかった。では、果たして、これら心材成分は、

Fig. 4. Positive TOF-SIMS spectra obtained from extracts specific to the heartwood of Hinoki cypress: (a) hinokinin (Mw 354), and (b) hinokiresinol (Mw 252). Mw: molecular weight.

1000年以上前に伐採したであろう古材から検出されるであろうか。

6. 法隆寺古材における心材と辺材の識別

法隆寺古材の外側の年輪部分を切り出し (Fig. 7 (a) の A と B の部分), 外側から年輪を測定した。その結果, 外側から数えて 44 年目の年輪から, ヒノキニンが急激に増加した (Fig. 7 (b))。ヒノキレジノールは, 45 年目の年輪から増加がみられた。したがって, ヒノキニンとヒノキレジノールともに微量であった部分を辺材, ヒノキノンの急激な増加がみられた 44 年目は移行材に含まれると考え, 45 年目の年輪から内側の部分を心材と同定した。45 年目の年輪は, 年輪年代法から西暦 661 年に相当する。

さらに, TOF-SIMS イメージングにより, 外側から数えて 42 年目から 50 年目の年輪にかけての心材成分の分布を調べた (Fig. 7 (c))。検出された全ての二次イオンのイメージでは, 年輪と樹木細胞壁がはっきりわかる。ヒノキノンの分子イオンだけを描かせたイメージでは,

ヒノキニンが急激に増加した 44 年輪目において多く蓄積し, その後 50 年輪目にかけて多く分布している。ヒノキニンが蓄積し始める 44 年輪目を拡大して測定したイメージから (Fig. 7 (c)), ヒノキニンが放射柔細胞とよばれる特定の組織に多く存在していることがわかった。これに対し, ヒノキレジノールの特定組織への局在はみられなかった。

以上より, TOF-SIMS によって退色した古材の心材と辺材の境目が決定された。日本のヒノキの統計的な辺材年輪数を加えることにより, 法隆寺古材の伐採年は 740 年前後であると推定された。

7. お わ り に

TOF-SIMS は, 非常に微量な化学成分を, 貴重な少量の試料から検出することができる分析機器であり, 考古学の分野において, 古材の伐採年を科学的に証明することに有用であることが示された。今後, 歴史的建造物や遺跡から出土した木材の建築年代を推定することに本測定法が貢献することを願う。

Fig. 7. (color online). Distribution of extractives in the ancient Hinoki wood sample derived from the Horyuji Temple. (a) Photographs of the overall view of the sample and the expanded outermost portion. The sample to be examined was cut into two wood blocks (A and B in the figure) suitable for TOF-SIMS measurement. (b) Relative intensities of ions derived from extractives. (c) TOF-SIMS positive ion image of a transverse section of the ancient wood showing growth rings 42 to 50; the total ion image and selected ion image for hinokinin. Arrowheads indicate the ray parenchyma cells. The figure also shows the calendar year corresponding to the growth ring. The overall view comprises a series of 7 square images (500 × 500 μm²). (d) Positive ion image (300 × 300 μm²) of the transverse section, including the ring boundary between the 44th and 45th rings; the total ion image and selected ion image for hinokinin. The color scale bar for images shows that a light color corresponds to a high intensity and a dark corresponds to a low intensity.

文 献

- 1) W.E. Hills : "In Heartwood and Tree Exudates", ed. by T.E. Timell (Springer Series in Wood Science, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1987).
- 2) K. Saito, T. Mitsutani, T. Imai, Y. Matsushita and K. Fukushima : *Anal. Chem.* **80**, 1552 (2008).
- 3) I.H. Isenberg : "The Chemistry of Wood", ed. by B.L. Browning (Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York, 1963) p. 7.
- 4) J.C. Vickerman : "ToF-SIMS. Surface Analysis by Mass Spectrometry", ed. by J.C. Vickerman and D. Briggs (IM Publications and SurfaceSpectra Limited, West Sussex, UK, 2001) p. 1.
- 5) S.G. Ostrowski, C.T. Van Bell, N. Winograd and A.G. Ewing : *Science* **305**, 71 (2004).
- 6) 福島和彦, 齋藤香織 : *木材学会誌* **53**, 291 (2007).