

## 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25年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2011 ~ 2012

課題番号：23800030

研究課題名（和文）

NIRケモメトリクスによる木質考古試料の非破壊材質分析

研究課題名（英文） Non destructive measurement of archaeological wood by NIR spectroscopy

研究代表者

稲垣 哲也 (INAGAKI TETSUYA)

名古屋大学・生命農学研究科・助教

研究者番号：70612878

研究成果の概要（和文）：

文化財資料の材質計測と劣化機構の解明は歴史・考古学においては不可避の課題であり、このため、貴重な資料のいろいろな物性値を迅速・簡便・正確に計測できる手法の開発が望まれている。エネルギーレベルが可視光より低い電磁波の一種である近赤外光の吸収・発光現象に着目した近赤外分光法の利用は、この目的にもっとも適う手法の一つである。本研究では、長野県遠山郷で発掘された木曽ヒノキ埋没木（3個体）を試料とした。これら試料の年代を年輪年代法によって決定した（AD200-1900）。これらから5mm（放射方向）×10mm（接線方向）×100mm（繊維方向）の試料を連続的に130検体切り出し、各種測定に供した。試料をデシケーター（五酸化二リン）内に1カ月静置して全乾状態とし、全乾密度、近赤外反射スペクトルおよび曲げ弾性率（MOE）を測定した。最後にX線回折測定を行い、結晶化度および結晶幅を求めた。近赤外スペクトルの観察から、試料の劣化の程度および白色腐朽菌の存在を定量的・定性的に評価できることが示された。また、気乾埋没木の近赤外スペクトルから、PLS回帰分析を用いて、試料の各種物性値を予測したところ、十分な決定係数および予測標準誤差で予測が可能なが示された。

研究成果の概要（英文）：

It is of importance to investigate the degradation mechanism of antique wooden materials used for historical temples, buildings and crafts from the viewpoint of both wood science and archeology. In this paper, we applied FT-NIR spectroscopy to monitor the degradation process antique wood, that have been buried in Kiso Mountain for more than 1000 years. The physical, chemical and mechanical properties of the antique hinoki cypresses were systematically measured. Compressive Young's modulus of oven tried wood divided by oven-dried density, break strength, equilibrium moisture content significantly decreased as a function of ageing time, whereas crytstallinity increased. Partial least square (PLS) regression analysis was employed to predict these properties The prediction gave strong relationships between measured and predicted value for ageing time.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2012年度	1,200,000	360,000	1,560,000
総計	2,500,000	750,000	3,250,000

研究分野：木質科学

科研費の分科・細目：農学・文化財科学

キーワード：分光分析、考古計測学

### 1. 研究開始当初の背景

文化財資料の材質計測と劣化機構の解明は歴史・考古学においては不可避の課題であり、このため、貴重な資料のいろいろな物性値を迅速・簡便・正確に計測できる手法の開発が望まれている。エネルギーレベルが可視光より低い電磁波の一種である近赤外光の吸収・発光現象に着目した近赤外分光法の利用は、この目的にもっとも適う手法の一つである。木材の近赤外スペクトル中にはセルロース、ヘミセルロース、リグニン、抽出成分および水の分子振動情報（倍音・結合音由来）が含まれている。これまでに著者らは、本法によって熱処理劣化木材（古材代替材料）の材質変化を非破壊で予測できることを明らかにした。

### 2. 研究の目的

本研究では、実際の古材（木曾ヒノキ埋没木）を測定対象として一連の実験を行い、古材代替材料を測定対象として得られた既往の結果の妥当性を確認するとともに、埋没木固有の材質変化の検出可能性について検討した。

### 3. 研究の方法

長野県遠山郷で発掘された木曾ヒノキ埋没木（3 個体）の年代を年輪年代法によって決定した（AD200-1900）。これらから 5mm（放

射方向）×10mm（接線方向）×100mm（繊維方向）の試料を連続的に 130 検体切り出し、各種測定に供した（図 1）。試料をデシケータ（五酸化二リン）内に 1 カ月静置して全乾状態とし、全乾密度、近赤外反射スペクトル（分光器：Matrix-F, Bruker、波数領域：10000-4000 $\text{cm}^{-1}$ 、分解能：8 $\text{cm}^{-1}$ 、積算回数：32scans）および曲げ弾性率（MOE）を測定した。MOE 測定の際には、強度試験機全体をアクリル製のカバーで覆い、窒素を循環させて試料の全乾状態を保ったまま強度試験を行った。強度試験前後で試料の重量を測定し、水吸湿の影響がないことを確認した。その後同試料を気乾状態に戻し、平衡含水率、気乾密度、近赤外反射スペクトル、MOE および曲げ破壊強度（MOR）を測定した。最後に X 線回折測定を行い、結晶化度および結晶幅を求めた。

### 4. 研究成果

図 1 にヒノキ埋没木（年輪年代：AD395, AD578, AD1794）の近赤外反射スペクトルを示す。AD395 の埋没木にのみ、5896 $\text{cm}^{-1}$  付近に特徴的な吸収ピークが観察された（図 2-A）。この領域は CH の第一倍音に由来する吸収帯である。7000 $\text{cm}^{-1}$  付近のブロードな吸収帯は CH 結合音および OH 第一倍音に由来する吸収帯であるが、とくにセルロースの OH 第

一倍音による吸収が相対的に大きいことが知られている。さらに、 $7000\text{cm}^{-1}$  付近の吸収はセルロース非晶領域、 $6460\text{cm}^{-1}$  および  $6300\text{cm}^{-1}$  付近の吸収はセルロース結晶領域に帰属される。この領域でベースライン補正および min-max 補正を施した近赤外スペクトルを図 1-B に示す。

経年によって「セルロース非晶領域と結晶領域の比率（ $7000\text{cm}^{-1}$  における吸光度 /  $6460\text{cm}^{-1}$  における吸光度 :  $A_{7000}/A_{6460}$ ）」が増加していることがわかる。図 2 に全試料の「 $5896\text{cm}^{-1}$  における吸光度」（横軸）と、 $A_{7000}/A_{6460}$ （縦軸）との関係を示す。これら二つの吸光度情報間には、高い負の相関関係が認められた。塚島らによって、埋没木のセルロースがフミン質に経年変化することが報告されている。以上の結果は、 $5896\text{cm}^{-1}$  の吸収帯の増加がセルロースの分解に伴って生じるフミン質に由来することが示唆される。

本研究ではさらに、気乾埋没木の近赤外スペクトルから、計量化学的手法の一つである Partial least square (PLS) 回帰分析を用いて、試料の含水率を予測した。スペクトル前処理として一次微分 (Savitzky-golay, 21 smoothing points, quadric) を採用した。含水率の実測値（横軸）と近赤外スペクトルからの予測値（縦軸）の関係を図 4 に示す。決定係数が 0.91、予測標準誤差が 0.57% であることから、近赤外分光法によって埋没木材の平衡含水率が高精度で予測可能であることが示された。

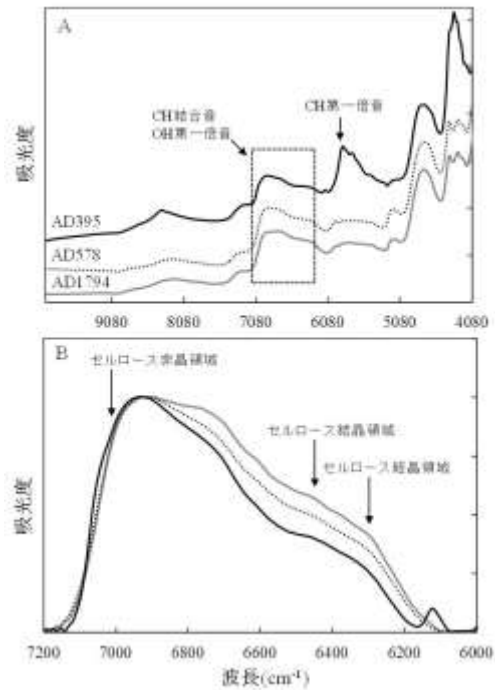


図 1. 埋没木の近赤外スペクトル

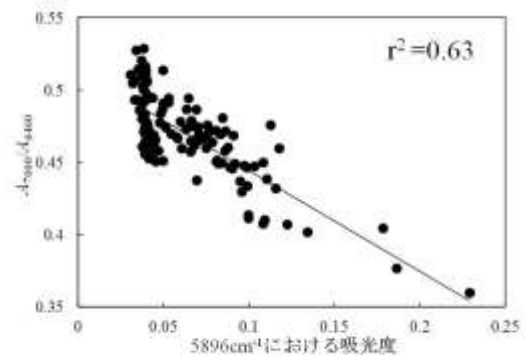


図 2  $5896\text{cm}^{-1}$  における吸光度と  $A_{7000}/A_{6460}$  の関係

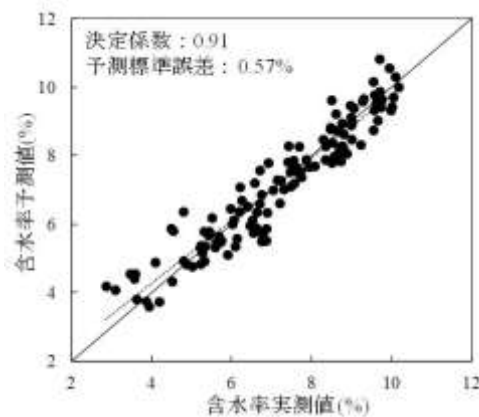


図 3 近赤外分光法による埋没木平衡含水率の予測結果

図4にセルロース結晶領域における吸光度とリグニンCHに由来する二次微分値の関係を示す。丸太ごとに色分けを施した。この図から横軸により、年代による結晶領域の減少を観察できることがわかる。また二次微分スペクトルの観察からある丸太のみリグニンのCHに由来する吸収が他の丸太と比較して大きくなる一方で、リグニンの芳香性CHに由来する吸収が小さくなることがわかる。これは、白色腐朽菌による変化であると考えられる。以上から近赤外分光法によって試料の劣化程度の定量的・定性的評価が可能であることが示された。

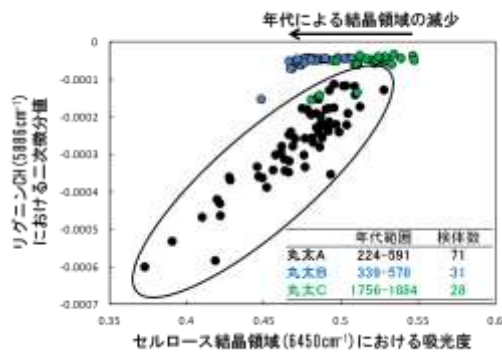


図4 セルロース結晶領域における吸光度とリグニンCHに由来する二次微分値の関係

以上のことから、近赤外分光法によって以下の性質の定量的・定性的評価が可能であることが示された。

1. 各種物性値
2. 白色腐朽菌の有無

## 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)

[学会発表] (計3件)

(1) 稲垣哲也、近赤外分光法による木曽ヒノキ埋没木の材質推定、第28回近赤外フォーラム、2013年03月06日～2013年03月09日、那覇

(2) 稲垣哲也、近赤外分光法による木質系文化財・考古資料材質推定技術の確立、第28回近赤外フォーラム(招待講演)、2013年03月06日～2013年03月09日、那覇、

(3) 稲垣哲也、近赤外分光法による木曽ヒノキ埋没木の材質推定、第63回日本木材学会大会、2013年03月27日～2013年03月29日、盛岡

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

稲垣 哲也 (INAGAKI TETSUYA)

名古屋大学・大学院生命農学研究科・助教

研究者番号：70612878

(2) 研究分担者

研究分担者なし

(3) 連携研究者

連携研究者なし