

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 21 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26850111

研究課題名(和文)超広帯域マルチ分光計測による古材の表層・内部材質評価手法の確立

研究課題名(英文) Establish of wide range multi spectroscopy for quality evaluation of surface and deep layer in archaeological wood

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、古材の材質を超広帯域マルチ分光計測(X線透過法・近赤外分光法・赤外分光法およびテラヘルツ時間領域分光法)により横断的に評価する計測アプローチを提案することにある。乾燥・湿潤状態の両方で、それぞれ120, 130, 150, 180度で熱処理を施したヒノキ(針葉樹)・ケヤキ(広葉樹)材を調整し、これらの近赤外スペクトルおよび赤外スペクトルおよびX線透過画像を測定した。解析が複雑な近赤外スペクトルに反応速度論的解析を行うことで、その劣化程度を各反応毎に分離して評価できる可能性が示された。

研究成果の概要(英文)：We tried to establish new method involving the wide range multi spectral measurement (X-ray, IR, NIR and THz) of antique wood for understanding of wood degradation. Thermally treated Hinoki, Sugi and Zelkova serrata at 120, 130, 150 and 180 degree was prepared and each spectral measurement were done. Introduction of kinetic analysis to the score calculated by principal component analysis (PCA) of various spectral information allowed us the qualitative and quantitative evaluation of oxidation and hydrolysis. We reported these result to Applied Physics A, 122, 208, 2016)

研究分野：分光分析、統計解析、木質科学

キーワード：古材 統計解析 反応速度論

### 1. 研究開始当初の背景

文化財や考古資料を対象とした自然科学的理解は、人類圏の歴史・考古学的なことからや生物圏古環境を理解するうえで必要不可欠な取り組みである。これまでの材質計測や年代測定では、破壊的な手法が大勢を占めてきたが、貴重な資料を研究対象とする考古計測学においては、非破壊で簡便な計測手法の開発に対する要求度が極めて高い。研究代表者らは、エネルギーレベルが低い電磁波である近赤外光の吸収・発光現象に着目した近赤外 (NIR) 分光法による古材の材質評価に関する一連の研究を行い、本手法によって古材の結晶性・含水率などを非破壊で予測できることを明らかにした。しかしながら、NIR領域の電磁波は木材に対する透過性が低いため、NIR 反射スペクトルに含まれる情報は木材表面 1mm 程度の分子振動情報に限定される。そのため、本法のみに頼った古材全体の材質評価には限界がある。

### 2. 研究の目的

本研究では非破壊測定が可能な複数の電磁波領域を相補的に利用する超広帯域マルチ分光計測を新たに提案し、これにより古材の経年変化を捉えることを目的とした。具体的には NIR 分光測定に加え、赤外 (IR) 分光法、テラヘルツ分光法、X線透過装置による測定を行い、古材経年変化の統合的な把握を試みた。ところで木材の経年変化では、試料全体で酸化・加水分解、試料表面で光劣化が複合的に起こるため、その理解は複雑なものとなる。本研究で提案する、超広帯域マルチ分光計測は単なる分光技術の組み合わせにとどまらず、経年にともなう木材の複雑な変化を捉える切り札となる。IR・NIR スペクトルは試料分子振動情報の検出に有用ではあるが、透過性が低いという欠点を持つ。しかし低い透過性は、木材表面で起こる光劣化を選択的に捉えることができるという長所に成り得る。特に IR 領域は定性分析に優れ、NIR 領域は分子間相互作用の理解や定量分析に有利であることが知られている。さらに、IR-ATR スペクトルと NIR スペクトルの試料潜り込み深さの違い (数  $\mu\text{m}$  および数 mm) から、表面からの深さ方向に対する化学的な特性変化を観察できる。試料全体に進行している加水分解・酸化反応の評価には、X線透過画像および THz-TDS を用いる。他の電磁波領域と比較して、非常に高い透過性を有するこれら電磁波領域の使用により、材内部の密度分布・含水率・繊維走行等の測定が可能となり、これらから年輪年代法による年代決定および上記反応の定量評価が可能となる。本研究は、各電磁波が持つ試料透過性能の違いを積極的に利用し、木材表面の分子振動情報・内部の物理化学的性質を捉え、これを木材経年変化の理解につなげるという新しい試みである。それぞれの分光技法の長所を相補的に生かすことで試料の劣化度合いを把

握することを目的とした。これにより、異なる樹種・樹幹部・環境における古材の年代および劣化状況を統合的に評価することが可能となる。

### 3. 研究の方法

針葉樹 (ヒノキ、スギ)・広葉樹 (ケヤキ) の心材、辺材を複数準備し、120 から 180 までのいくつかの温度条件で乾熱および湿熱処理を行った。これら試料の IR-ATR スペクトル (Alpha: Bruker)、NIR 反射スペクトル (Matrix-F: Bruker) および X 線透過画像 (MX-70eco (Mark ): Medixtec) を測定した。まず得られたスペクトル情報に主成分分析を施した。近赤外スペクトルではスペクトル前処理として二次微分を施した。なお、通常の回帰分析で援用されるオートスケールあるいは平均化処理は行わなかった。得られたスコアの処理時間による変化量を熱力学的手法を用いて解析することで、活性化エネルギーを算出した。

### 4. 研究成果

ここでは特に、乾熱処理によるスギ近赤外反射スペクトルの解析について述べる。測定した近赤外反射スペクトルを Savitzky-Golay 法を用いて二次微分し、PCA を行った。得られたスペクトルおよび PC2 のローディングを図 1 および図 2 に示す (黒線: コントロール、点線: 150 度・48 時間処理、灰線: 180 度・120 時間処理)。水あるいはセルロース非晶領域の OH の倍音に相当する吸収 (図 1・吸収 1) が熱処理に伴って減少していることが分かる。また、ヘミセルロースの OH 倍音あるいはリグニン CH 倍音に帰属される吸収 (図 1・吸収 4) はピークシフトしながら減少していることが分かる。またスペクトル変化の特徴を反映したローディングを観察すると、PC2 のスコアはリグニ

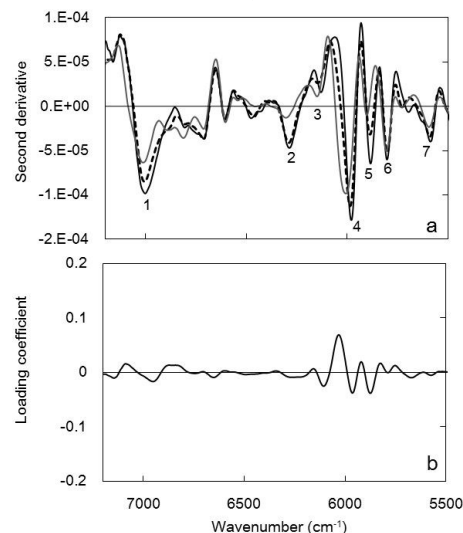


図 1. a. 熱処理による二次微分スペクトルの変化、b. PCA によって得られた PC2 ローディング (7200-5500 $\text{cm}^{-1}$ )

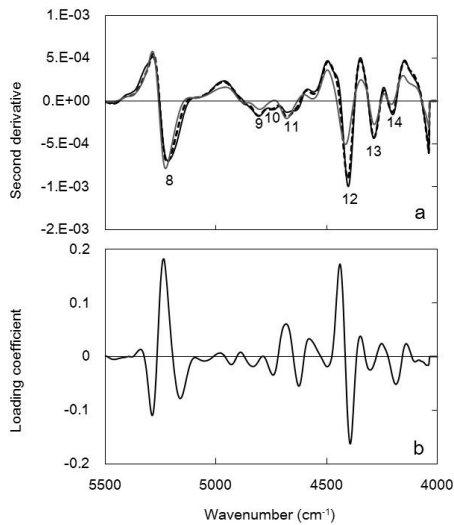


図 2 . a. 熱処理による二次微分スペクトルの変化、b. PCA によって得られた PC2 ローディング (5500-4000cm<sup>-1</sup>)

ンとヘミセルロース (図 1・吸収 4,5,6) や、水の吸収 (図 2・吸収 8) を特に強調したパラメータであることが分かった。

次に、得られた PCA スコア(PC1~PC4) を、横軸を熱処理時間として片対数グラフにそれぞれプロットし、温度条件ごとにスコアの変化と熱処理時間の関係を調べた。その後、PCA スコアに対し、時間・温度重ね合わせの原理(TTSP)に基づいて下記式で近次した。

$$PC2score = \alpha + \frac{\beta}{(1 + \gamma \cdot \exp(-\delta \cdot \log_{10}(h/a_T)))}$$

ここで、 $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  はフィッティング係数、 $h$  は熱処理時間、 $a_T$  はシフトファクターである。まず 180 熱処理条件の結果から、 $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  を決定した ( $a_T=1$ )。次に 180 で決定された  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  を用いて、150、120、90 における  $a_T$  をフィッティングにより決定した。温度の逆数と  $a_T$  の対数値との決定係数が 0.9990 と非常に高いことから、近赤外スペクトルから算出された PC2 スコアを反応速度論的に解析できることが分かった。

表 1 . 各 PCA から熱力学的解析を用いて算出された決定係数

PC	Approximate function	Variance of second spectral variance (%)	R <sup>2</sup>
PC1	$f(x) = \delta + \frac{\alpha}{1 + \beta \exp(-\gamma x)}$	98.9	0.79
PC2	$f(x) = \delta + \frac{\alpha}{1 + \beta \exp(-\gamma x)}$	0.90	0.99
PC3	$f(x) = \alpha x^2 + \beta x^2 + \gamma x + \delta$	0.059	0.65
PC4	$f(x) = \alpha x^2 + \beta x^2 + \gamma x + \delta$	0.038	0.52

図 3a に熱処理時間による PC2 スコアの変化を示す。シフトファクター  $a_T$  を用いて各熱処理時間による変化を補正すると、図 2b が

得られた。これにより、熱処理温度が異なっても PC2 は同じように変化することが示唆された。熱処理温度の逆数とシフトファクター  $a_T$  の対数の関係を図 3c に示す。この傾きから、アレニウスの式を用いて活性化エネルギー ( $E_a$ ) を算出した。また、PCA スコアだけでなく、スペクトル二次微分値においてもその値とピーク変動から同様に  $E_a$  を算出した。これらの結果から、PC2 が熱処理による材質の変化を明確に反映しており、反応の進行を高い精度で予測できることが示された。また、PC2 スコアの変化から算出された  $E_a$  は 116kJ/mol であり、スペクトル二次微分値から算出された  $E_a$  は 99-140kJ/mol であった。

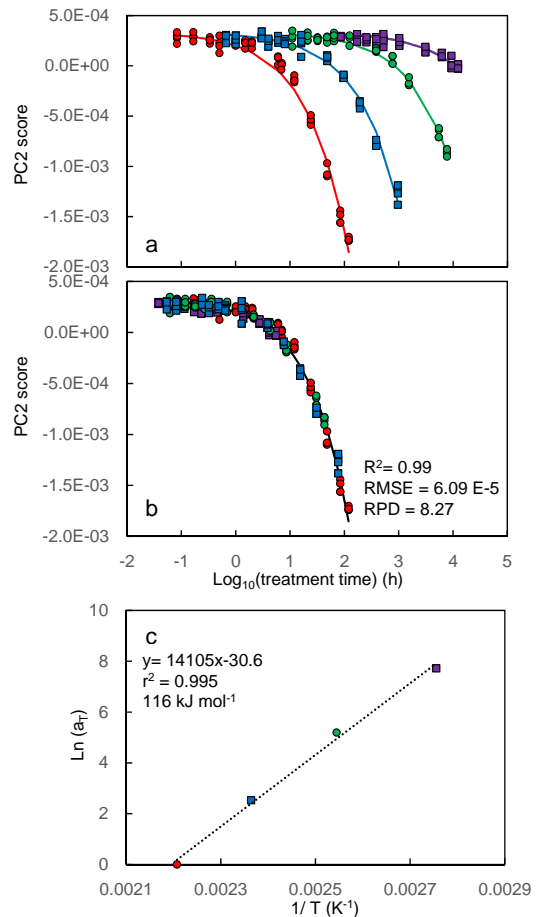


図 3 . a 熱処理時間と PC2 スコアの関係、b 熱処理時間とシフトファクターを考慮した PC2 の変化および c 熱処理温度の逆数とシフトファクターの関係

この数値は、セルロースの酸化等に代表される熱処理によって引き起こされる諸反応の活性化エネルギーと比較しても妥当なものであることが確認できた。これらの結果から、反応速度論的解析は各種スペクトル情報に対しても適用可能であり、この手法によって、近赤外スペクトルから熱処理による木材の劣化反応の直接予測が可能であることが示された。ヒノキおよびケヤキを用いて同様の実験を行い、異なる樹種間でも同様の手法が

適用可能であることが確認できている。また、湿熱処理と乾熱処理では PCA ローディングの形状が大きく異なることから、これを用いることで、その劣化程度を各反応毎に分離して評価できると考えられる。さらに、図 3c に示されたような関係から、任意の温度（例えば 20 度）におけるシフトファクターも算出することが出来る。この関係から、日本における平均気温のシフトファクターを算出すれば、経年による各種スペクトル変化を予測することが可能となる。現在これらの可能性を検討中であるが、実際の古材を測定することで、「加水分解が 20 で 2000 年、酸化反応は 20 において 1700 年進行した状態に相当する」といったように、各反応を定量的に評価することが可能となると考えられる。

#### 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)

Tetsuya Inagaki, Miyuki Matsuo, Satoru Tsuchikawa, “NIR spectral-Kinetic Analysis for Thermally degraded Sugi (*Cyptomeria Japonica*) Wood”, Applied Physics A, 査読有, 208, 2016, 208

〔学会発表〕(計 3 件)

稲垣 哲也、「近赤外分光法による木材の劣化評価\_反応速度論的解釈」, 第 30 回記念近赤外フォーラム、2014 年 11 月 26-28 日、つくば大学（茨城県・つくば市）

稲垣 哲也、「近赤外分光法を用いた古材の材質評価」, 2015 年度日本木材学会中部支部大会、2015 年 10 月 30-31 日、飛騨地域地場産業振興センター（岐阜県・高山市）

稲垣 哲也、「近赤外分光法を用いた熱処理による木材劣化反応の速度論的解釈」, 第 66 回日本木材学会大会、2016 年 3 月 27-29 日、名古屋大学（愛知県・名古屋市）

〔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

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

( )

研究者番号：

(3)連携研究者

( )

研究者番号：