

近赤外分光法を用いた新しい非破壊年代測定法の開発

米延仁志*, 土川覚†, 小田寛貴‡, Heinz W. Siesler§

* 鳴門教育大学学校教育学部 (yn@naruto-u.ac.jp)

† 名古屋大学大学院生命農学研究科

‡ 名古屋大学年代測定総合研究センター

§ エッセン大学物理科学部

1 はじめに

文化財の材質計測と劣化機構の解明は、保存と修復のための基礎データとして非常に重要である。これまで、文化財の種類に応じて、様々な手法が応用されてきた。木質材料を用いた文化財についても、強度などのマクロなレベルから生物劣化などの細胞あるいは化学組成レベルまで様々な検討が加えられてきた(例えば Rowell and Barbour, 1990)。また、年代測定法についても、昨今の石器捏造事件に論を俟つまでもなく、正確な年代軸を用いて歴史的なことがらを理解するために、近年益々重要性を増してきている。

これらの多くは従来、文化財“資料”から測定用“試料”を採取するために破壊的な手法が大勢を占めてきた。一方、貴重な文化財資料では、非破壊計測の要求度が高い。本稿では、和紙や木材などの木質材料を用いた文化財を対象として、著者らが近年行ってきた近赤外分光法による非破壊材質計測と新しい年代測定法の開発について紹介する。

2 近赤外分光法による木質材料の非破壊計測

近赤外分光法 (near infrared spectroscopy, 以下 NIRS または NIR 法) は、波長領域 800~2500nm の電磁波 (近赤外光) の吸収・散乱・反射・透過過程によって得られた反射または透過スペクトルを用いる分光分析法の一種である。観測されたスペクトルを、計量化学的手法 (chemometrics) により分析することで、物質中に含まれる化合物の定量分析や組成の違いを判別するなどの定性分析に用いられる。

NIR 法の端的な特徴は、対象とする試料を非破壊で、すなわち化学的な前処理を行わない状態で、短時間で多成分を同時に測定することが可能であることであり、医学、食品工学などの対象物の非破壊性が重視される分野で有力な分析手法となっている。近年、不均質、多孔性を特徴とする木質材料を対象とした分野においても、NIRS による非破壊材質計測法が実用化され (例えば Tsuchikawa and Tsutsumi, 1999)、木材表面の物性 (Tsuchikawa et al., 1996) や自動樹種判別 (Tsuchikawa et al., 2003a)、生物資源の転用のための材質劣化や熱処理による損傷のモニタリング (Tsuchikawa et al., 2003b) が可能となった。

図 1 に木質材料の典型的な近赤外吸収スペクトルを示す。試料には、木曾ヒノキ標準年輪曲線 (米延, 2004) の構成木のうち年輪年代が AD1950 のものを用いた。図 1-(a) は、スペクトルの生データであり、これを (b) のように二次微分することで、試料ごとに異なるスペクトルの絶対値の差がキャンセルされ、さらに微弱な吸収ピークが視覚的に検出しやすくなる (尾崎, 河田; 1996)。

ヒノキ材を例として木質材料の主要な構成成分を表 1 に示す (原口, 諸星, 1985)。木本植物の細胞壁は、主にセルロース、ヘミセルロース、リグニンで構成される。これらは材料強度の観点から、グルコースを単量体とする直鎖状高分子であるセルロースが引張に対して、フェニルプロパンを基本骨格としてランダムラジカル重合したリグニンが圧縮に対して主に強度を担い、分岐糖鎖高分子であるヘミセルロースが両者を繋ぎとめる役割を果たしている。

表 2 に NIR スペクトルの木材構成成分への帰属を示す。NIR スペクトルでは、木質材料の重要な構成成分が全て同時に観測される。1400~1600nm の波長帯では、セルロース由来の水酸基による伸縮振

動による吸収が、結晶領域、半結晶領域、非晶領域ごとにみられる。1670nm 近傍ではリグニン芳香核、1710, 2330nm ではヘミセルロース、さらに 2380nm 近傍では、材中の多糖類の吸収がみられる。古文化財試料では、これらのスペクトルピークを標準的な現代試料と比較することにより、構成成分の相対的な増減に関する情報が得られる。この場合、(1) 式を用いて、標準試料と文化財試料の差スペクトルを計算する。ここで、 A は波長 λ での吸光度。

$$\Delta\lambda = \frac{d^2 A_{\text{std}}}{d\lambda^2} - \frac{d^2 A_{\text{sam}}}{d\lambda^2} \quad (1)$$

以下、NIRS を用いた木質文化財の材質計測と劣化機構の分析について事例を紹介する。

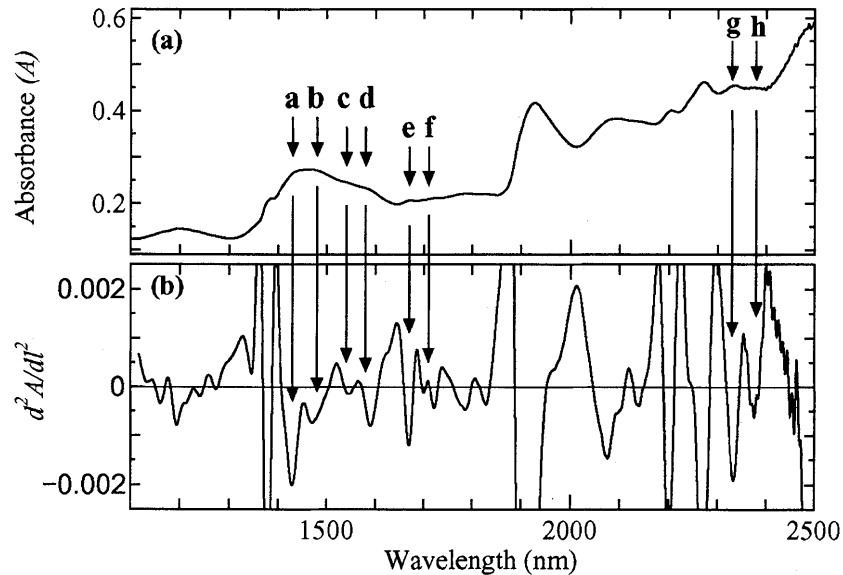


図 1: 木質材料の近赤外吸収スペクトル試料 (ヒノキ現生木). (a) オリジナルスペクトル, (b) 二次微分スペクトル. スペクトルの帰属 (a-h) は, 表 2 に示した.

Figure 1: NIR raw (a) and second derivative (b) spectra for wood-based material (sample: modern living tree of hinoki, *Chamaecyparis obtusa*). Assignments of spectral peaks (a-h) are corresponding of those in Table tab:assignments.

表 1: 木質材料 (ヒノキ材) の主要成分の構成比

Table 1: Chemical composition of wood (sample: hinoki, *Chamaecyparis obtusa*).

Cell wall components (ca. 95%)	cellulose	54.5
	hemcellulose	16.5
	lignin	29.0
Extractives (ca. 5%)	hot water extract	2.8
	ethanol-benzene extract	2.7
	ash content	0.6

表 2: 近赤外スペクトルの木質材料の主要構成成分への帰属.
Table 2: Assignments of spectral peaks to main chemical components of wood-based material.

	Wavelength (nm)	Bond vibration	Assignments
a	1430	OH str. 1st overtone	amorphous cellulose
b	1480	OH str. 1st overtone	semi-crystalline cellulose
c	1540	OH str. 1st overtone	crystalline cellulose ¹
d	1580	OH str. 1st overtone	crystalline cellulose ²
e	1670	CH str. 1st overtone	aromatic due to lignin
f	1710	CH str. 1st overtone	fructose due to hemicellulose
g	2330	CH str.+def.	hemicellulose
h	2380	OH def. 2nd overtone	holocellulose

str. = stretching, def. = deformation

hydrogen bonding for C3 – C5¹ and C2 – C6²

3 木質文化財の劣化機構の解析

3.1 古文書和紙

和紙製文化財の修復技術の基礎として、材質を正確に計測することは、文化財の保存科学では重要な課題である。和紙に関する研究では、その多くが従来の破壊的な手法による化学分析、強度、表面性状の分析が大勢を占めてきた(例えば、町田, 2000)。近年、FT-IR法などの分光分析法が適用されつつある(例えば、武井, 2003)。

和紙は、コウゾ (*Broussonetia* sp.), ミツマタ (*Edgeworthia* sp.), ガンピ (*Diplomorpha* sp.) の3種の植物の内樹皮から作られる。内樹皮の化学組成は、セルロース(70~75%)、ヘミセルロース(約10~20%)、リグニン(約4%)となっており、機械パルプに用いられる木材と比べて、セルロース含有量が高く、リグニン含有量が低い(例えば Yonenobu et al., 2003)。和紙の抄紙過程では、弱いアルカリ中の遅い反応で脱リグニンが行われ、常温水中の洗浄を繰り返し行うことで解繊が行われる。このため和紙は中性から弱塩基性のpHを示し、長期間の保存に耐えうる。

NIR測定用の古文書和紙試料には、徳島博物館所蔵の中村氏藩政記録および賀島氏国学関係文書を用いた(市史編纂所, 1985)。図2に一例を示した。これらは、約80点の文書(天正14年(1856)~明治15年(1863))からなり、ほぼ江戸時代全体にわたって文書資料が利用できる。

図3に測定結果の一例を示す。古文書和紙のNIRスペクトルは、現代の手漉き和紙に比べて、セルロース、ヘミセルロースとも吸収ピークが高い値を示す。表2に示した各吸収波長について、(1)式より、差スペクトルを計算した。その結果、古文書和紙試料では、セルロース非晶領域(**a**)、セルロース半結晶領域(**b**)、ヘミセルロース(**e**, **f**)の順に減少している。これに対して、和紙の多糖類全体の量を示すホロセルロースでは、差スペクトルは小さい値を示すことから、これら和紙試料の劣化は、構成多糖類の減少より、低分子化と非晶質化の進行が支配的に起こっていることが明らかとなった。この結果は、従来の破壊的な化学分析(例えば、町田, 2000)と調和的な結果を示す。

3.2 古建築用材

7世紀初頭に建設された建築物をNIR測定に供し、材質の推定を行った結果を紹介する。測定に使用した部材は建築物の柱材に使われたものである。樹種は、破断面の実体顕微鏡による観察からヒノキ材 (*Chamaecyparis obtusa*) と同定された。

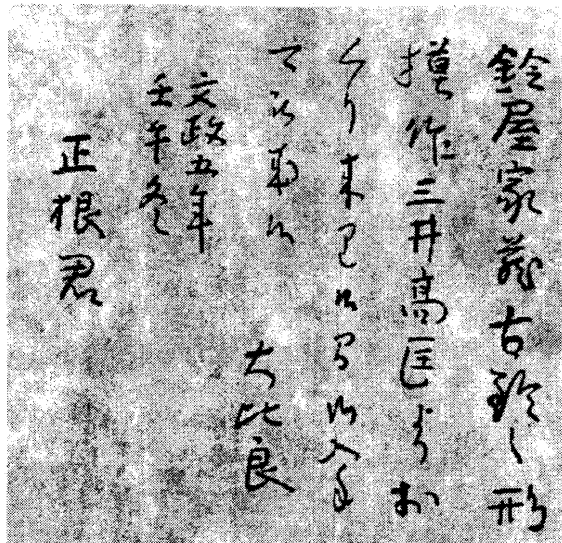


図 2: 和紙試料 (中村家・鹿島家文書, 徳島城博物館所蔵)。この資料は、本居大平 (1756-1833, 宣長の養子) の手紙で、文政 5 年 (1822) に使用されたもの。

Figure 2: Washi sample used for NIR measurement (courtesy of Tokushima Castle Museum). The scroll was used in AD1822.

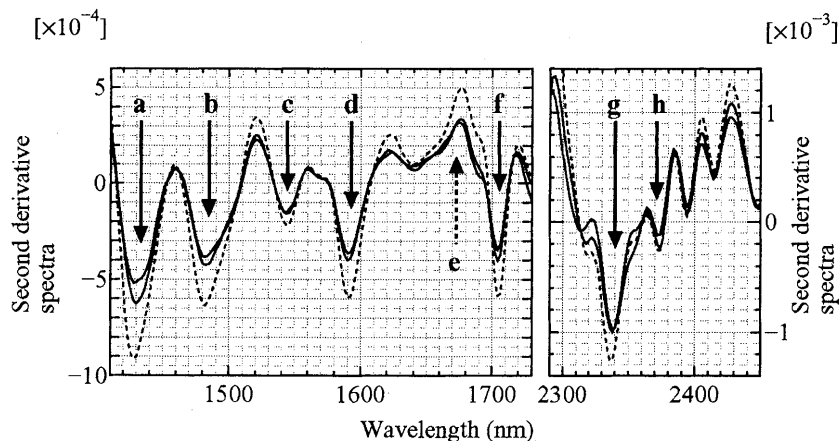


図 3: 和紙試料の二次微分スペクトル。実線は古文書資料。和紙の年代は万治元年 (1658) および慶長 19 年 (1614)。点線は現代和紙 (2002)。

Figure 3: Second derivative spectra for the antique washi scrolls used in AD1658 and 1614 (solid lines) and modern washi paper manufactured in AD2002 (dotted line).

測定結果を図 4 に示す。差スペクトルの値が負に小さいほど対応する物質が相対的に減少していることを示している。セルロース非晶領域が大きく増加し (a), ホロセルロース (h) が大きく減少している。これらは、木材の弾性的性質の低減を示唆する。一方、リグニンは増加している (e)。古材では化学劣化により構成物質の絶対量は減少することから、この増加は相対的なものであるが、リグニン含有量の相対的な増加は、木材の脆性の増加をもたらす。

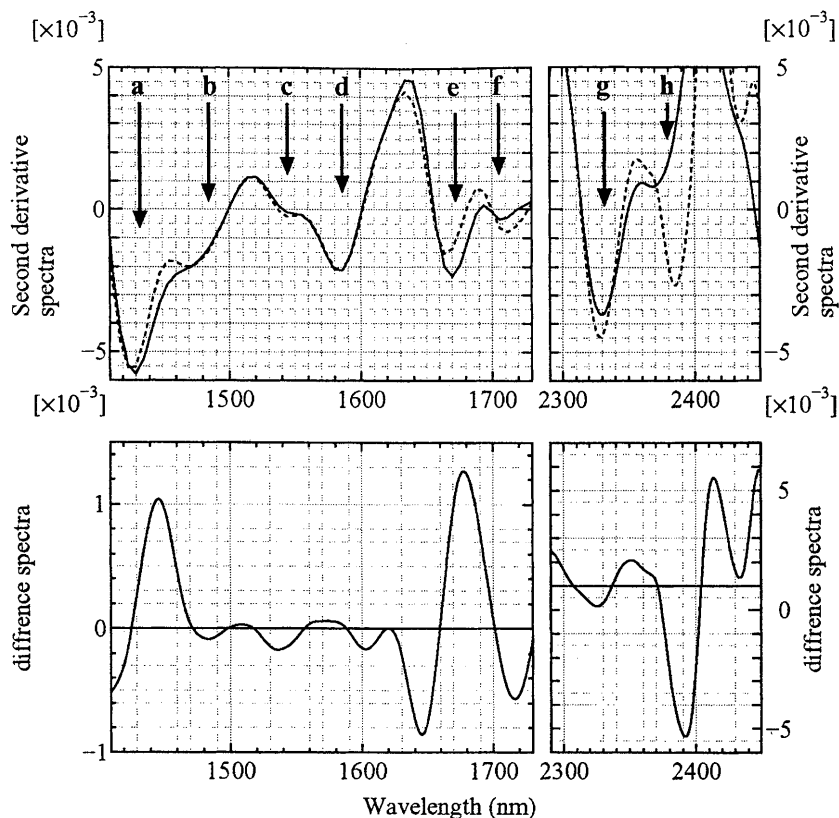


図 4: 古建築材 (AD7 世紀) の二次微分スペクトル (上). 実線は古文書資料. 和紙の年代は天保 2 年 (1645) および元和元年 (1615). 点線は現代の年輪試料 (AD1950). 下図は差スペクトル (1 式参照).

Figure 4: Second derivative spectra (upper panels) for the antique wood from an temple in 7th century (solid line) and modern wood dated AD1950 (dotted line). Lower panels show the difference spectra computed by Eq. 1.

4 NIR 年代測定

小原 (2003) は, 現代から 6 万年前までの年代範囲での, 様々な自然埋設木や木質文化財資料を用いた木材細胞壁の化学組成の経年変化の分析から, セルロース含有量が一定の傾向で減少することを明らかにした. また材料が受けた熱履歴によって, 疲労などの経年変化と同じ現象が観察されることは高分子材料の固体物性の分野ではよく知られており (熱時間転移則), 木材においても繰り返し負荷による疲労破壊挙動の解析から, 経年劣化による木材細胞壁のマイクロフィブリル中の結晶化部位の解裂を示唆する結果が得られている (例えば Kohara and Okuyama, 1994). これらのことから, 木材の構成成分の変化を用いた古材の年代測定の可能性が示唆される.

そこで, NIRS による古材の材質に関する測定結果を利用して, その年代値との検量線の作成を試みた. 試料は全てヒノキ材に統一し, 鳴門教育大学において作成された木曾ヒノキ標準年輪曲線により年輪年代が確定したもののうち年代範囲は AD836~1950, 約 50 年程度の間隔で NIR 測定および検量線の作成に供した. 測定の前処理は試料柱目面を研磨布紙 (#600) による研削のみにとどめた.

図 5 に NIR 吸光度二次微分値と年輪年代の単相関分析の結果を示す. 木材の主要構成成分の吸収ピークで, 年輪年代と強い直線関係を示す結果が得られた. また従来の研究 (Yonenobu and Tsuchikawa, 2003; Yonenobu et al., 2003) から帰属に関する情報が得られていない吸収波長についても非常に強い相関が見

られる。

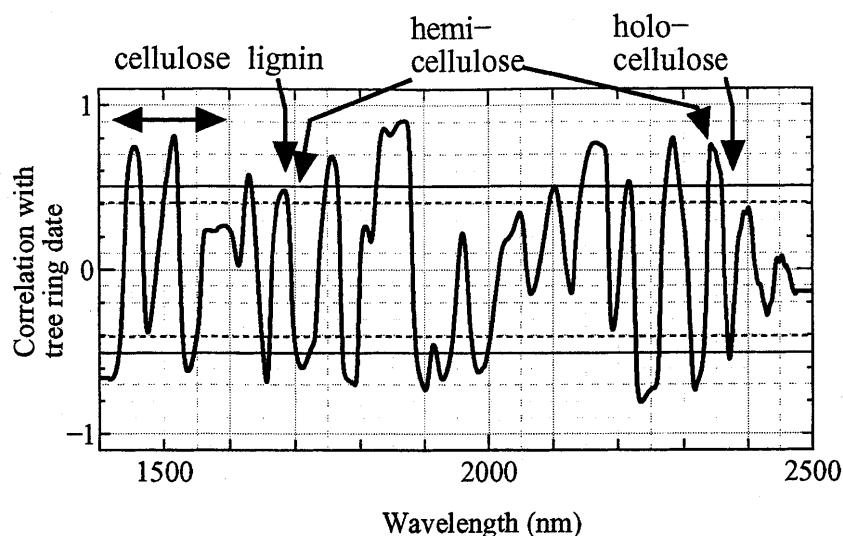


図 5: 波長 1400–2500nm での二次微分スペクトルと年輪年代の単相関。水平線は有意水準 0.1%(実線) および 1%(点線)。

Figure 5: Correlation function between tree-ring dates and second derivative spectra. Horizontal lines show significance level at 0.1% (solid) and 1% (dotted).

表 3 に木材の主要構成成分の吸収ピークでの相関係数を示す。主要構成成分では、セルロース結晶領域 (C2–C6 分子内水素結合) を除いて、全て 1%未満の危険率で有意な値を示す。これらの試料の一部について、重水素置換法 (Tsuchikawa and Siesler, 2003) による水分子 (D_2O) のセルロースマイクロフィブリル間隙への浸透能 (accessibility) の変化を FT-NIR 法を用いて推定したところ (Tsushikawa et al., unpublished), 古材ではセルロースマイクロフィブリルの結晶領域の空隙が拡大し、半結晶～非晶領域が増加していることを示唆する結果を得た。材中でのセルロース非結晶部分の増加は、ヘミセルロース、リグニンの低分子化と化学劣化を伴って起こる。表 3 の結果は、測定に供した試料が、比較的均質な温湿度条件で長時間、土中に保存された過程でほぼ一定の速度で、劣化したことによるものと考えられる。

表 3: 木質材料の主要構成成分の二次微分スペクトルと年輪年代の単相関。R: 相関係数, sl: 有意水準。

Table 3: Correlation coefficients between tree-ring dates and second derivative spectra for main wood componets. R = correlation coefficient, sl = significance level.

Component	R	sl
amorphous cellulose	-0.67	***
semi-crystalline cellulose	-0.38	**
crystalline cellulose	-0.61	***
crystalline cellulose	-0.24	ns
aromatic due to lignin	0.48	***
furanose or pyranose due to hemicellulose	0.60	***
hemicellulose	-0.73	***
holocellulose	-0.54	***

*** $P < 0.001$, ** $P < 0.01$, ns: not significant.

これらの NIR 吸収スペクトルを用いて、年代値との検量線を作成した。検量線作成のための手法とし

ては、計量化学の分野では一般的に多変量解析を用いる。またスペクトルデータ(説明変数)の多重共線性によるオーバーフィッティングを避けるため、近年では主成分回帰法、PLS回帰法(partial least square regression),あるいはニューラルネットワーク回帰(NN法)などが用いられる。今回は線形的な手法のうち、より良好な結果を示したPLS法により検量線を作成し、NIR年代測定のパフォーマンスを見積もった。

年輪年代とPLS回帰で推定した年代の重相関係数は0.93、標準偏差は16.1年となった。また繰り返し測定による再現性は2.1年以下となった。これらは年代測定法の精度に相当する。年輪年代法における年代は、原理的に誤差を持たないが、辺材部分での欠損年輪数の推定に誤差¹を持ち、ヒノキ材の辺材年輪数は 56 ± 13 年(米延, 2004)、ヨーロッパのナラ材では、アイルランド産で18–22年、フィンランド産で 14 ± 3 年(Baillie, 1982)であることが知られている。また近年の¹⁴C年代で約30年であることを考慮すると、NIR年代測定は、現時点では満足すべき精度を示している。

精度については、standard error of cross-validation (SECV)²を指標に用いた。SECVは86年となった。この値は、¹⁴C年代などの他の測定法では、同じ算出方法で精度が得られていないため、現在のところ客観的に評価できないが、今後、説明変数に用いる波長帯の最適化や異なる回帰手法の適用により、性能を向上させる必要があると思われる。

精度・精度以外に特筆すべきNIR年代測定法の利点は、試料の前処理が、表面の研削のみであり、試料の破損や化学処理が必要ないことである。携帯型の測定器も開発されており、反射光を分析に用いることから、実際の文化財資料での測定の際にも、検出装置の配置などにも特別の工夫を必要としない。また測定が1試料につき1~2分で完了するため、非常にデータの生産性が高い。こうしたことから、NIR年代測定法を、年輪年代法や¹⁴C年代法などより“負荷の高い”測定に試料を供する前段階として用いることで、これらの年代測定のための試料選択にも有益であると考えられる。

参考文献

- M. L. G. Baillie. *Tree-ring dating and archaeology*. The University of Chicago Press, Chicago, 1982.
- M. Kohara and T. Okuyama. Mechanical responses of wood to repeated loading VIII. variation of energy loss behaviors with species. *Mokuzai Gakkaishi*, 40(11):801–809, 1994.
- R. Rowell and R. J. Barbour, editors. *Archaeological wood*, volume 225 of *Advances in chemistry series*. American Chemical Society, Washington, DC, 1990.
- S. Tsuchikawa, K. Hayashi, and S. Tsutsumi. Nondestructive measurement of the subsurface structure of biological material having cellular structure by using near-infrared spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 50(9):1117–1124, 1996.
- S. Tsuchikawa, K. Inoue, J. Noma, Hayashi, and K. Application of near infrared spectroscopy to wood discrimination. *Journal of Wood Science*, 49:29–35, 2003a.
- S. Tsuchikawa, A. Murata, M. Kohara, and K. Mitsui. Spectroscopic monitoring of biomass modification by light-irradiation and heat treatment. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 11(5):401–405, 2003b.
- S. Tsuchikawa and H. W. Siesler. Near-infrared spectroscopic monitoring of the diffusion process of deuterium-labeled molecules in wood. Part I: softwood. *Applied Spectroscopy*, 57(6):667–674, 2003.
- S. Tsuchikawa and S. Tsutsumi. Directional characteristics model and light-path model for biological material having cellular structure. *Applied Spectroscopy*, 53(2):233–240, 1999.

¹ここでは1標準偏差幅の値で議論する。

²SECV: 全ての試料のうち任意のいくつかを外して検量線をつくり、除外したものについて、その検量線を用いて年代を推定する。全ての試料についてこれを行い推定したNIR年代と年輪年代の平均的な年代のずれを検証する。

- S. Tsushikawa, H. Yonenobu, and H. W. Siesler. Change in accessibility of deuterium-labeled molecules in antique wood using DT-NIT spectroscopy. unpublished.
- H. Yonenobu and S. Tsuchikawa. Near-infrared spectroscopic comparison of antique and modern wood. *Applied Spectroscopy*, 57(11):1451–1453, 2003.
- H. Yonenobu, S. Tsuchikawa, and H. Oda. Non-destructive NIR spectroscopic measurement of antique washi calligraphic scrolls. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 11(5):407–411, 2003.
- 尾崎 幸洋, 河田 聡 (編). 近赤外分光法. 日本分光学会測定法シリーズ. 学会出版センター, 東京, 1996.
- 小原 二郎. 木の文化をさぐる. NHK 出版, 東京, 2003.
- 市史編纂室. 米延家文書目録. 徳島市, 1985.
- 武井 利之, 神庭 信幸. FT-IR 法を用いた和紙の非破壊測定. *文化財保存修復学会誌*, 47:71–75, 2003.
- 原口 隆英, 諸星 紀幸 (編). 木材の化学. 文永堂, 東京, 1985.
- 町田 誠之. 和紙の道しるべ—その歴史と化学. 淡交社, 京都, 2000.
- 米延 仁志. 環境考古学ハンドブック (安田喜憲 編), 20. 年輪考古学, pp. 254–261. 朝倉書店, 東京, 2004.

New dating technique for wood-based cultural properties using near infrared spectroscopy

Hitoshi Yonenobu*, Satoru Tsuchikawa†, Hiroataka Oda‡ and Heinz W. Siesler§

*Naruto University of Education, Naruto 772-8502, Japan (yn@naruto-u.ac.jp).

†Graduate School of Bioagricultural Sciences, Nagoya University, Nagoya 772-8502, Japan.

‡Dating Research Center, Nagoya University, Nagoya 464-8501, Japan.

§Department of Physical Chemistry, University of Duisburg Essen, Germany.

Abstract: Non-destructive measurement of properties were investigated for wood-based cultural properties using near infrared spectroscopy (NIRS). Antique samples of washi paper scrolls and a pillar member of old wooden building were used for the analysis of temporal degradation. The results obtained show good agreement with the conventional, destructive analysis. In consequence, it is concluded that NIRS shows good potential as a non-destructive diagnostic tool for wood-based cultural properties. New non-destructive dating technique was developed using dendrochronologically dated wood samples. NIR absorbance peaks for main wood components show highly linear correlation with tree-ring dates. Partial least regression was performed to calibrate NIR absorbance to age. The NIR dating method shows good performance in accuracy which is almost close to those in tree-ring dating and is higher than those in AMS radiocarbon dating.