

FT-IR と主成分分析による和紙の識別に関する検討

○石田 正紀^{a)}、武智 英明^{a)}、高島 晶彦^{b)}、山口 悟史^{b)}
渋谷 綾子^{b)}、平澤 加奈子^{b)}、広田 克也^{a)}、尾上 陽介^{b)}
^{a)}高エネルギー加速器研究機構、^{b)}東京大学史料編纂所

1. はじめに

高エネルギー加速器研究機構 放射線科学センターでは、東京大学史料編纂所による和紙の科学的調査に協力しており、赤外分光測定をサポートを行っている。歴史を復元する上で、古文書に記された文字情報に加え、古文書を構成する和紙自体の科学的情報も重要であり、多くの調査・研究が実施されてきている[1]。我々は、文化財修復への応用を目的とし、フーリエ変換形赤外分光光度計 (FT-IR) 及び主成分分析による和紙の識別について検討を行ってきた。これまで、和紙の素材植物 (雁皮、楮、三椏) や添加物 (米粉、白土) の識別が可能であることを報告した[2]。今回は、試料数を増やすとともに、赤外吸収スペクトルの前処理最適化により識別性を向上させた結果について紹介する。

2. 実験

試料として東京大学史料編纂所から提供された、素材植物の種類と添加物がすでにわかっている再現和紙を用いた。雁皮紙 (添加物なし 4 種類、米粉入り 2 種類、土入り 1 種類、タルク入り 1 種類)、楮紙 (添加物なし 3 種類、米粉入り 3 種類、白土入り 1 種類)、三椏紙 (添加物なし 1 種類、米粉入り 1 種類) である。雁皮、楮、三椏は和紙の繊維素材として代表的な植物である。赤外分光測定には一回反射 ATR-FT-IR (Thermo Fisher Scientific : iS50、スキャン : 32 回、分解能 : 4 cm^{-1} 、波数 : $4000\sim 525\text{ cm}^{-1}$ 、検出器 : TGS) を、主成分分析 (PCA) には統計分析ソフト「R」及び Python を使用した。

3. 結果

ここでは素材植物の識別結果を紹介する。雁皮、楮、三椏の赤外吸収スペクトルを比較したところ、 $1500\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 付近に若干の違いが見られた。これは、油脂分及びヘミセルロース含有量の違い[3]を反映したものと考えている。

各植物のスペクトルを「R」の `prcomp` 機能で解析し、主成分 (PC) 1~3 についてプロットした (図 1)。(a) は前処理なしの生スペクトルの解析結果、(b) はスペクトルに ATR 補正、Savitzky-Golay 法による 2 次微分、波数選択 ($1800\sim 525\text{ cm}^{-1}$)、Standard Normal Variate 変換、中心化処理をした解析結果である。

(a) でもある程度の識別はできているが、(b) では同じ植物内でのばらつきが低減し、明確に識別性が向上している。スペクトルの前処理が識別に大きく寄与することが分かる。本発表では、スペクトル前処理と主成分分析の詳細及び添加物の解析結果についても紹介する。

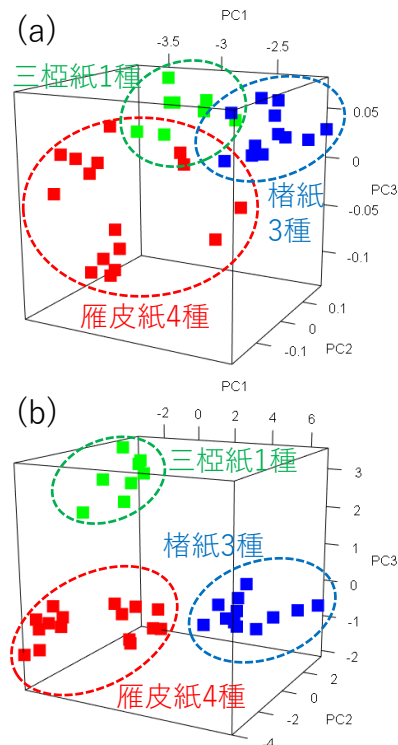


図 1：主成分スコアプロット

(a)前処理なし

(b)前処理あり

[1]渋谷綾子, 古文書の科学-料紙を複眼的に分析する-, (株)文学通信, 2023, p69-77.

[2]石田正紀 他, 日本分析化学会第 72 年会[3B1-001], 2023.9.13-15,熊本城ホール

[3]町田誠之, 紙パ技協誌, 1963, 17, 2, p.115-120.