



國立臺灣大學理學院化學系

碩士論文

Department of Chemistry

College of Science

National Taiwan University

Master Thesis

克里蒙納名琴木材的化學處理

Chemical treatment of wood in Cremonese violins

鍾任軒

Jen-Hsuan Chung

指導教授：戴桓青 博士

Advisor: Hwan-Ching Tai, Ph.D.

中華民國 108 年 11 月

November, 2019

誌謝

碩士班的過程中受到許多人的幫忙及陪伴也有許多需感謝的人。首先要感謝戴桓青老師，從專題生到碩士班期間皆從老師身上學到許多。實驗上特別感謝其他實驗室及系上各儀器技師的幫忙。一路上也受到許多實驗室同仁的協助，其中特別感謝李國乾學長，鄒欣蓓學姐在研究及生活上的照顧；另外也須感謝林書煒及周偉倫在研究生涯中的陪伴。最後我必須對於家人的無私的支持及信任獻上最真誠的感謝。

中文摘要




史特拉底瓦里和瓜奈里所製造的樂器普遍被認為具有超凡的音色及品質，因此過去三個世紀，許多學者和製琴師投入了大量的精力來找出克里蒙納名琴的祕密及關鍵，其中一個假說是克里蒙納製琴師所使用的木材性質與現代的木材有所不同。因此我們針對了現代木材、歐洲古建築和克里蒙納提琴中的楓木和雲杉樣品進行了分析，並發現了克里蒙納樂器具備獨特的特徵：經由衰減全反射-傅立葉變換紅外光譜 (attenuated total reflection-Fourier-transform infrared, ATR-FTIR)，我們觀察到在名琴中發生了半纖維素的脫乙酰化和木質素特殊的氧化，後者增加了名琴樣品的羰基含量，並且在 ^{13}C 多重交叉極化核磁共振光譜 (^{13}C multiple cross-polarization nuclear magnetic resonance spectroscopy, multiCP NMR) 也觀察到相同的結果；另外藉由電感耦合電漿體質譜法 (inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)，我們觀察到史特拉底瓦里和瓜奈里提琴中的一些元素含量異常增加，尤其是具有大量的 Na、Cl、K、Ca 和 Al，其中這些元素並非來自於木材生長的自然環境、也不是來自於人為的污染而極有可能來自於製琴師在木材處理上施加了各自的化學配方；為了確認 Al 在克里蒙納名琴中的功能而測量了 ^{27}Al 核磁共振光譜 (^{27}Al magic angle spinning NMR, ^{27}Al MAS NMR)，其中在名琴樣品中發現了六配位和四配位的 Al，而現代木材中僅有六配位的 Al；另外以同步輻射 X-射線繞射分析 (X-ray diffraction, XRD) 觀察到纖維素的結晶度在名琴中保持完整，結晶狀的區域大小沒有明顯的改變。綜合以上結果，克里蒙納的製琴師們很可能將木材泡入礦物質的溶液使木材吸收礦物質，並藉此改變了木材的性質，化學處理搭配上自然老化以及長時間振動可能是重現克里蒙納名琴超群聲音的關鍵。

關鍵字：克雷蒙納名琴、雲杉、楓木、衰減全反射-傅立葉變換紅外光譜、固態核磁共振光譜、電感耦合電漿體質譜法、X-射線繞射分析

ABSTRACT



So far, the violins made by Antonio Stradivari and Giuseppe Guarneri were generally considered as having extraordinary quality over three centuries. Therefore, lots of scholars and luthiers invested their lives to figure out the secrets in Cremonese violins, and one of the hypotheses is that the wood properties used by Cremonese luthiers are different from modern tonewood. Analyses of maple and spruce samples removed from modern tonewood, old buildings and Cremonese instruments were implemented, and the unique characteristics in Cremonese instruments were revealed. By attenuated total reflection-Fourier-transform infrared (ATR-FTIR), we observed the deacetylation in hemicellulose and unusual oxidation in lignin which increased carbonyl in Cremonese samples. The similar result was also observed by ^{13}C multiple cross-polarization nuclear magnetic resonance (multiCP NMR) spectroscopy. By inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS), we observed unusual elemental profiles in Stradivari and Guarneri violins, especially the increases of Na, Cl, K, Ca and Al, which cannot be explained by natural variations or human contamination, and may have come from the chemical recipe for wood treatment. To find out the function of Al inside the Cremonese instruments, ^{27}Al magic angle spinning (MAS) NMR spectra were measured, and six- and



four-coordinate Al were confirmed, while only six-coordinate Al was observed in modern tonewood. The crystallinity of cellulose remains intact and without obvious alteration in the domain sizes measured by synchrotron X-ray diffraction (XRD). From the combined results of these analytical methods, the Cremonese luthiers were likely to have soaked the wood into the mineral solution to make the wood absorb the minerals, thereby changing the properties of wood. It seemed that the combination of chemical treatments, natural aging, and long-term vibration could be the key to reproduce the extraordinary sound of the Cremonese violins.

KEYWORDS: Cremonese violins, spruce, maple, ATR-FTIR, solid state NMR, ICP-MS, XRD

目錄

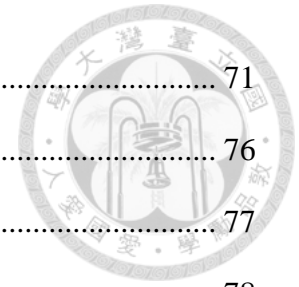


誌謝	i
中文摘要	ii
ABSTRACT	iii
目錄	v
圖目錄	viii
表目錄	xii
縮寫一覽	xiii
第一章 緒論	1
1.1 研究目的	1
1.2 研究假說	1
1.3 研究架構	2
第二章 背景與文獻探討	4
2.1 安東尼奧·史特拉底瓦里的介紹	4
2.2 有關克里蒙納名琴的假說	6
2.2.1 小提琴的聲學、結構	6
2.2.2 蒙德極小期 (Maunder Minimum)	8
2.2.3 木材密度測定法 (Densitometry)	8
2.2.4 史特拉底瓦里琴的塗漆	9
2.2.5 化學處理	10
2.2.6 真菌處理	11
2.3 木材結構	13
2.4 木材的化學組成	16



2.5 樹木細胞壁的結構	17
2.6 木材中的聚合物	19
2.6.1 纖維素	19
2.6.2 半纖維素	29
2.6.3 木質素	34
第三章 實驗材料及方法	38
3.1 實驗材料	38
3.1.1 實驗設備	38
3.1.2 藥品耗材	39
3.1.3 木材樣品	39
3.1.4 人為處理木材樣品	44
3.2 實驗方法	44
3.2.1 固態核磁共振儀	44
3.2.2 X-射線繞射分析	45
3.2.3 電感耦合等離子體質譜法	46
3.2.4 衰減全反射-傅里葉轉換紅外光譜	46
3.2.5 統計分析	47
第四章 實驗結果及討論	48
4.1 克里蒙納名琴中的半纖維素含量變化	48
4.2 克里蒙納雲杉中的纖維素結晶性保持完整	55
4.3 克里蒙納名琴樣品中的聚合物氧化	60
4.4 克里蒙納名琴化學處理的相關發現	62
4.5 克里蒙納名琴雲杉中聚合物和鋁的交聯	67

4.6 木材中聚合物變化與化學處理的關聯	71
第五章 結論	76
未來研究方向	77
附錄	78
參考資料	107



圖目錄



圖 1-1 研究架構圖.....	2
圖 2-1 克里蒙納三大製琴師家族的家譜.....	5
圖 2-2 小提琴的結構.....	7
圖 2-3 雲杉經真菌處理後的密度及聲學特性變化.....	12
圖 2-4 樹木層次結構示意圖.....	13
圖 2-5 樹幹橫切面.....	15
圖 2-6 植物中的一般分量分布.....	16
圖 2-7 纖維素、半纖維素和木質素在細胞壁中的空間排列.....	18
圖 2-8 纖維素的基本結構.....	19
圖 2-9 微纖維不同層級的結構示意圖.....	20
圖 2-10 纖維素晶格的示意圖.....	21
圖 2-11 不同的微晶 (crystallite) 及其對應的二維繞射圖譜.....	22
圖 2-12 木材的 ^{13}C CPMAS NMR 光譜.....	24
圖 2-13 multiCP 的脈衝序列.....	28
圖 2-14 半纖維素的主要成分.....	29
圖 2-15 硬木中代表性的半纖維素結構.....	30
圖 2-16 軟木中代表性的半纖維素結構.....	30
圖 2-17 雲杉的 ATR-FTIR 光譜.....	32
圖 2-18 木質素前驅物以及松柏基自由基的共振雜合結構 (resonance hybrid structures of coniferyl free radicals).....	35
圖 2-19 木質素單元之間常見的鍵結.....	36
圖 3-1 克里蒙納和現代雲杉樣品的照片.....	42

圖 3-2 克里蒙納和現代楓木樣品的照片	43
圖 4-1 克里蒙納名琴及現代雲杉的 multiCP NMR 光譜	49
圖 4-2 克里蒙納名琴及現代楓木的 multiCP NMR 光譜	50
圖 4-3 克里蒙納名琴及現代雲杉的 ATR-FTIR 光譜	51
圖 4-4 克里蒙納名琴及現代楓木的 ATR-FTIR 光譜	52
圖 4-5 現代及中國古琴杉木的 ATR-FTIR 光譜	53
圖 4-6 現代楓木及雲杉的平均 ATR-FTIR 光譜	54
圖 4-7 名琴、歷史建築和現代雲杉的結晶相區域大小分布	57
圖 4-8 名琴、歷史建築和現代雲杉的 (200) X 光繞射峰	58
圖 4-9 名琴、歷史建築和現代雲杉的 (004) X 光繞射峰	59
圖 4-10 名琴雲杉主成分分析的元素分佈結果，以雙標圖 (biplots) 表示	65
圖 4-11 名琴楓木主成分分析的元素分佈結果，以雙標圖 (biplots) 表示	66
圖 4-12 克里蒙納及現代木材的 ^{27}Al solid-state NMR 光譜	69
圖 4-13 史特拉底瓦里和瓜奈里雲杉的 ^{27}Al solid-state NMR 光譜	70
圖 4-14 ^{27}Al solid-state NMR 光譜	71
圖 4-15 克里蒙納名琴及浸泡木灰水後現代雲杉的 ATR-FTIR 光譜	73
圖 4-16 克里蒙納名琴及浸泡 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液後現代雲杉的 ATR-FTIR 光譜	74
圖 4-17 克里蒙納名琴及浸泡木灰水後現代楓木的 ATR-FTIR 光譜	74
圖 4-18 克里蒙納名琴及浸泡 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液後現代楓木的 ATR-FTIR 光譜	75
圖 S-1 現代雲杉及平均後的 multiCP NMR 光譜	78
圖 S-2 古建築及現代雲杉平均的 multiCP NMR 光譜	79
圖 S-3 現代雲杉 (SM1) 的繞射圖譜	80
圖 S-4 現代雲杉 (SM2) 的繞射圖譜	80

圖 S-5 現代雲杉 (SM3) 的繞射圖譜.....	81
圖 S-6 現代雲杉 (SM4) 的繞射圖譜.....	81
圖 S-7 現代雲杉 (SM5) 的繞射圖譜.....	82
圖 S-8 古建築雲杉 1704 (SO1-1) 的繞射圖譜.....	82
圖 S-9 古建築雲杉 1704 (SO1-2) 的繞射圖譜.....	83
圖 S-10 古建築雲杉 1708 (SO2-1) 的繞射圖譜.....	83
圖 S-11 古建築雲杉 1708 (SO2-2) 的繞射圖譜.....	84
圖 S-12 古建築雲杉 1719 (SO3) 的繞射圖譜.....	84
圖 S-13 阿瑪蒂雲杉 1619 (SC1) 的繞射圖譜.....	85
圖 S-14 史特拉底瓦里雲杉 1701 (SC2) 的繞射圖譜.....	85
圖 S-15 史特拉底瓦里雲杉 1709 (SC3) 的繞射圖譜.....	86
圖 S-16 史特拉底瓦里雲杉 1720 (SC4) 的繞射圖譜.....	86
圖 S-17 史特拉底瓦里雲杉 1730 (SC5) 的繞射圖譜.....	87
圖 S-18 瓜奈里雲杉 1740 (SC6) 的繞射圖譜.....	87
圖 S-19 現代雲杉的 (200) X 光繞射峰.....	88
圖 S-20 歷史建築和現代雲杉的 (200) X 光繞射峰.....	88
圖 S-21 現代雲杉的 (004) X 光繞射峰.....	89
圖 S-22 歷史建築和現代雲杉的 (004) X 光繞射峰.....	89
圖 S-23 現代雲杉及平均後的 ATR-FTIR 光譜.....	90
圖 S-24 古建築及現代雲杉平均的 ATR-FTIR 光譜.....	90
圖 S-25 現代楓木及平均後的 ATR-FTIR 光譜.....	91
圖 S-26 現代雲杉 (SM2) 重複量測的 ATR-FTIR 光譜.....	91
圖 S-27 現代雲杉 (SM5) 重複量測的 ATR-FTIR 光譜.....	92

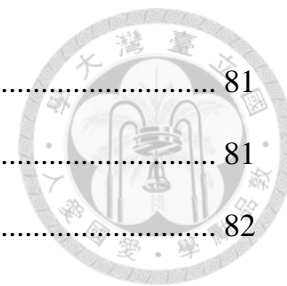


圖 S-28 阿瑪蒂雲杉 1619 (SC1) 重複量測的 ATR-FTIR 光譜	92
圖 S-29 史特拉底瓦里雲杉 1709 (SC3) 重複量測的 ATR-FTIR 光譜	93
圖 S-30 瓜奈里雲杉 1740 (SC6) 重複量測的 ATR-FTIR 光譜	93
圖 S-31 現代楓木 (MM1) 重複量測的 ATR-FTIR 光譜	94
圖 S-32 現代楓木 (MM3) 重複量測的 ATR-FTIR 光譜	94
圖 S-33 阿瑪蒂楓木 1619 (MC1) 重複量測的 ATR-FTIR 光譜	95
圖 S-34 史特拉底瓦里楓木 1717 (MC3) 重複量測的 ATR-FTIR 光譜	95
圖 S-35 瓜奈里楓木 1741 (MC6) 重複量測的 ATR-FTIR 光譜	96
圖 S-36 克里蒙納名琴及加熱處理後現代雲杉的 ATR-FTIR 光譜	96
圖 S-37 克里蒙納名琴及加熱處理後現代楓木的 ATR-FTIR 光譜	97
圖 S-38 克里蒙納名琴及光氧化後現代雲杉的 ATR-FTIR 光譜	97
圖 S-39 克里蒙納名琴及光氧化後現代楓木的 ATR-FTIR 光譜	98

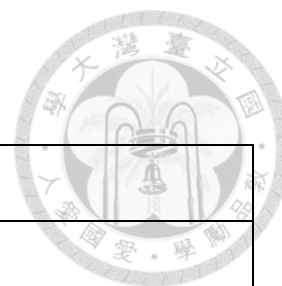




表目錄

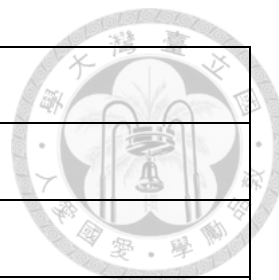
表 2-1 木材 ^{13}C CPMAS NMR 光譜的特徵峰一覽.....	25
表 2-2 木材 ATR-FTIR 光譜的特徵峰一覽.....	32
表 2-3 軟木和硬木木質素結構中主要鍵結的含量.....	36
表 3-1 古老樂器的木材樣品及簡稱.....	40
表 3-2 古建築及當代的製琴級木材.....	41
表 4-1 名琴、歷史建築和現代雲杉的廣角 X 射線散射數據.....	56
表 S-1 克里蒙納名琴及古歐洲小提琴雲杉的 ICP-MS 量測結果.....	99
表 S-2 現代及古建築雲杉的 ICP-MS 量測結果.....	100
表 S-3 克里蒙納名琴楓木的 ICP-MS 量測結果.....	101
表 S-4 現代楓木的 ICP-MS 量測結果.....	102
表 S-5 古歐洲小提琴楓木的 ICP-MS 量測結果.....	103
表 S-6 1575A 標準品的 ICP-MS 量測結果.....	104
表 S-7 人為處理雲杉的 ICP-MS 量測結果.....	105
表 S-8 人為處理楓木的 ICP-MS 量測結果.....	106

縮寫一覽



AC	Amorphous cellulose
ATR	Attenuated total reflection
CC	Crystalline cellulose
CP	Cross polarization
DP	Degree of polymerization
EMC	Equilibrium moisture content
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy
FWHM	Full-width-at-half-maxima
HC	Hemicellulose
ICP-MS	Inductively coupled plasma-mass spectrometry
MAS	Magic angle spinning
MFA	Microfibril angle
multiCP	Multiple cross-polarization
NMR	Nuclear magnetic resonance
PC1	First principal component
PC2	Second principal component
PCA	Principal component analysis
S1	Secondary cell wall #1
S2	Secondary cell wall #2
S3	Secondary cell wall #3

SEM	Scanning electron microscope
ssNMR	Solid-state Nuclear magnetic resonance
TC	Total cellulose
$T_{1\rho H}$	The rotating frame relaxation process of proton
T_{CH}	The time constant of the polarization transfer between proton and carbon
XRD	X-ray diffraction





第一章 緒論

1.1 研究目的

在克里蒙納名琴的研究領域中，有許多研究如使用經過化學[1, 2]或是真菌處理[3]的木材，都認為名琴非凡的音質可能源自於特殊的木材性質，因此，不論是木材的化學和物理性質都與隱藏在名琴的秘密具有相當的關連性。在我們的研究中，我們希望透過比較名琴、現代及古歐洲製琴用木材來找出克里蒙納名琴的具體特徵，然後藉此推測這些特徵如何影響木材的性質和音色。此外，我們希望這些發現能夠激發現代製琴師對於如何重現這些寶貴的樂器有新的想法或是改良現代小提琴的製作方式。

1.2 研究假說

克里蒙納名琴絕妙的音色至今仍備受推崇卻難以再現，我們猜測關鍵在於名琴木材具有的獨特性質，而且是經由製琴師對木材做化學處理，配合上自然老化及長期演奏振動所造就的；另外，製琴所使用的兩種木材（雲杉和楓木）天生的性質便不相同，因此即便是經過同樣的處理、老化和長期振動，化學及物理性質改變的程度可能也有所差異；最後，克里蒙納製琴三大家族所使用的化學配方可能有所不同而讓木材具有不同的特性。



1.3 研究架構

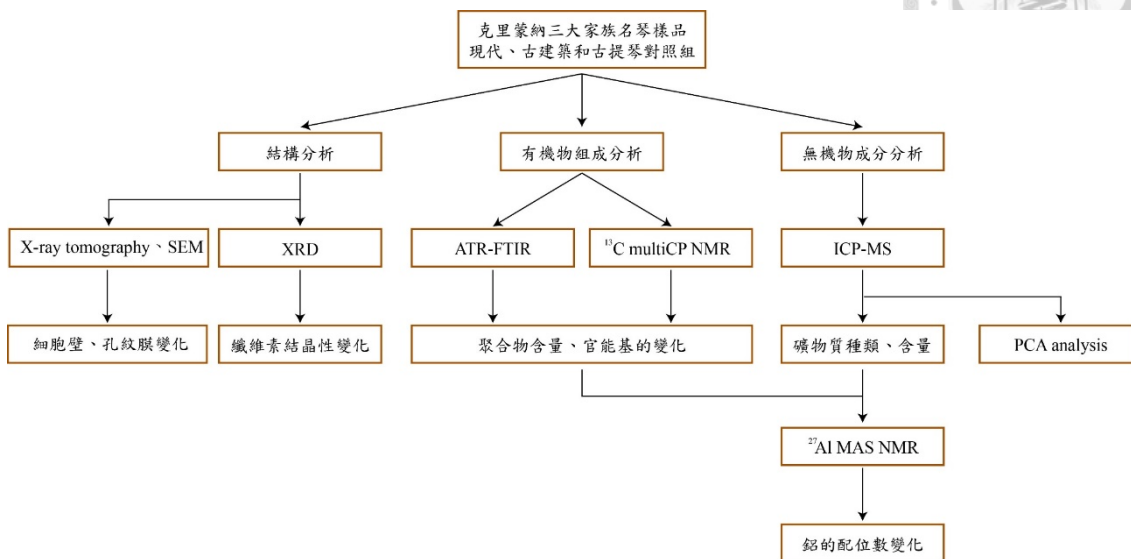



圖 1-1 研究架構圖

為了驗證上述提出的假說，我們分析了克里蒙納三大製琴家族的雲杉和楓木，並與現代製琴用的木材、取自歐洲古建築的雲杉以及 18 世紀歐洲古小提琴比較，嘗試找出其是否具有獨特的性質。整體實驗分為四個面向，第一個面向為觀察木材細胞壁中的有機成分含量和官能基在名琴木材中是否改變；第二個面向為檢測名琴木材的無機物種類、含量是否有別於對照組；第三個面向為針對木材的結構做分析，包含纖維素的結晶性變化，並和其他實驗室合作觀測細胞壁及孔紋膜的變化；第四個面向則是將首兩項的結果結合並探討其對木材造成的影響（圖 1-1）。

在第一個面向，我們使用 ^{13}C multiCP NMR 以及 ATR-FTIR 量測克里蒙納名琴中組成細胞壁的聚合物發生的化學變化，藉由比對現代及古建築木材的結果，觀察歸納哪些有機成分發生了改變以及其中哪些源自於木材自然老化的結果。在第二個面向則透過 ICP-MS 量測木材中無機物的組成，搭配統計分析將所有的實驗樣品依據無機物的組成做分類，由此結果可以清楚地顯示克里蒙納名琴和現代製琴木



材及同時期歐洲古小提琴的成分是否有差異，若有所差異則可以說明克里蒙納名琴的木材當初可能有經過化學處理，且可以進一步探討三大家族的配方是否有所不同。第三個面向利用 XRD、掃描式電子顯微鏡（Scanning electron microscope，SEM）和 X-射線斷層顯像法（X-ray tomography）等方法分別觀察在克里蒙納名琴中的纖維素結晶性、孔紋膜及細胞壁的結構是否發生改變，若有所變化，則可藉由與古建築樣品比較來推論其中的結果源自於木材的自然老化抑或是製琴師的人為處理。第四個面向，則是在確認名琴中 Al 含量異常地增加後量測 ^{27}Al MAS NMR 以確認 Al 在名琴中和細胞壁聚合物的配位情形，並與現代雲杉浸泡鋁明礬的結果互相比較確認是否可以模擬名琴的光譜，若否，則說明了可能是名琴中的官能基變化造就了特殊配位數的 Al，並且這樣的結果可能有助於維持木材的結構或改善振動特性。



第二章 背景與文獻探討

2.1 安東尼奧·史特拉底瓦里的介紹

安東尼奧·史特拉底瓦里 (Antonio Stradivari) (1644-1737) 是世界上最知名的小提琴製琴師，出生於義大利北部倫巴第地區克里蒙納市，他從尼可羅·阿瑪蒂 (Nicolo Amati) (1596-1684) 那裡學習了小提琴的製作工藝，尼可羅·阿瑪蒂是第一個發明四弦小提琴，安德烈·阿瑪蒂 (Andrea Amati) (1505-1578) 的孫子 (圖 2-1)，史特拉底瓦里一生中製作了 1100 多把弦樂器，其中大約 650 把樂器仍流傳於世[4]，許多優秀的演奏家因為史特拉底瓦里琴特有的非凡絢麗音色，至今仍然偏好演奏史特拉底瓦里而非其他製琴師的名琴；另外收藏家和博物館也對這些傑作爭先收藏。不幸的是，史特拉底瓦里的筆記和工法並沒有完整的保留下來，因此即使使用相同的材料和提琴的外形，他的兒子或其他才華橫溢的製琴師也無法達到史特拉底瓦里的水準。此外，在過去的三個世紀中，許多學者和製琴師投入史特拉底瓦里的木材特性研究，並試圖找出名琴的秘密，但整體上仍有許多未解之謎。

史特拉底瓦里的製琴生涯可分為四個階段。第一個階段稱為阿瑪蒂時期 (Amati period) (1666-1690)，史特拉底瓦里成為尼可羅·阿瑪蒂的學徒，奠定了製作傳統克里蒙納小提琴的基礎，順帶一提，在至今仍留存並附有史特拉底瓦里標籤的小提琴中，最老的一把的標示為 1666 年；在接下來的十年中 (1690-1700)，他致力於精進小提琴的製作技巧，並打算進一步提高提琴的音質，從而在製作小提琴的過程中嘗試許多不同的技巧，比如將樂器模板修改為略短的樣式、改變塗漆配方使其顏色更暗等，因此這個階段被稱為實驗時期 (experimentation period)；之後，史特拉底瓦里進入黃金時期 (golden period) (1700-1720)，在此期間他製作了許多著名且珍貴的樂器，如 Viotti、Davidov 及 Lipinski 等等，這些傑作在他的整個職業生涯中被認為具有最好的品質；在晚期 (late period) (1720-1734) 間，史特拉底



瓦里在他的兒子 Franceco 和 Omobono 的協助下製作樂器，雖然品質或多或少低於 golden period 間的作品，但仍然具有出色的音質[5, 6]。

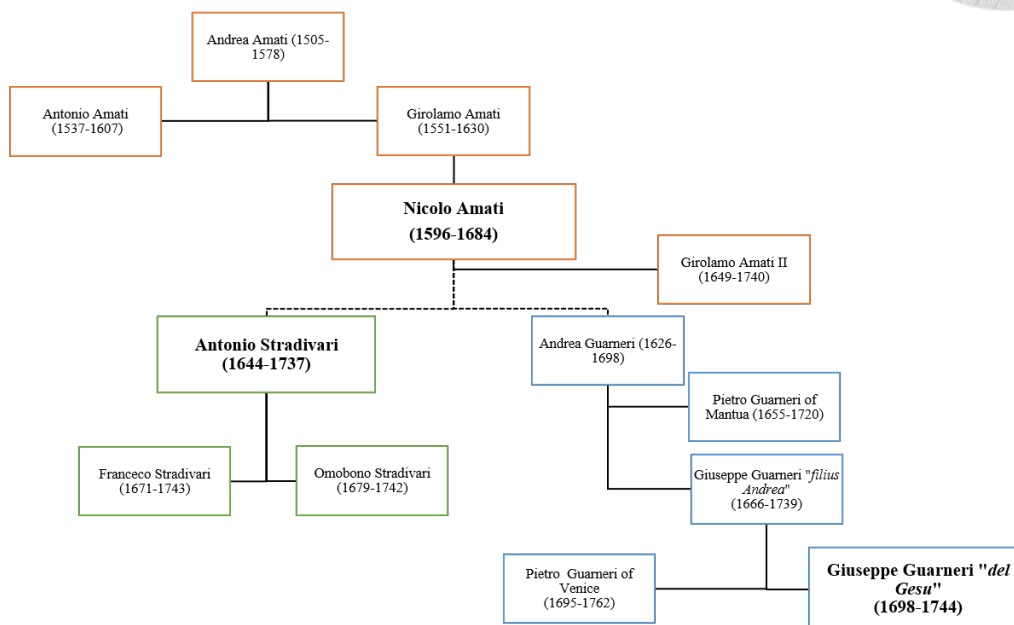


圖 2-1 克里蒙納三大製琴師家族的家譜

在克里蒙納，有三個以提琴製作聞名的家族，分別為阿瑪蒂 (Amati) 家族 (橘色)、瓜奈里 (Guarneri) 家族 (藍色) 和史特拉底瓦里 (Stradivari) 家族 (綠色)，在尼可羅·阿瑪蒂之前，最好的小提琴製作技巧僅在阿瑪蒂家族中繼承並不外傳，直到 1630 年以後，為了防止這項偉大的技術因為瘟疫而失傳，尼可羅·阿瑪蒂才收了安東尼奧·史特拉底瓦里和瓜奈里為學徒 (虛線代表學徒關係；實線代表父子關係)，本研究使用的名琴樣品的製琴師名字以粗體標示[7]。



2.2 有關克里蒙納名琴的假說

在名琴的歷史上，除了史特拉底瓦里之外，還有另一位備受尊崇的製琴師朱塞佩·瓜奈里（Giuseppe Guarneri “del Gesù”），他的祖父也是尼可羅·阿瑪蒂的學徒，且和史特拉底瓦里是鄰居，因此許多學者和製琴師猜測名琴的秘密可能隱藏在克里蒙納的這三大家族中，這可能可以解釋為什麼現代製琴師即便使用更為進步的工具也無法複製名琴的非凡音質。迄今已有很多假說用於描述名琴的獨到之處，並試圖解密名琴的製作過程，但其中多有矛盾，例如，Joseph Nagyvary 主張義大利製琴師使用的雲杉在使用前曾浸沒在水中處理，因為孔紋膜有受到細菌的侵蝕而受損或缺失，但 Barlow 表示這種降解可以通過多種方式實現，並且沒有直接的證據指出是否有浸水處理[8, 9]。然而，由於受限於名琴樣本的重量及數量限制，大多的假設很難再次驗證。最近，隨著分析技術的進步，克里蒙納小提琴的幾個獨特特徵被科學性地驗證以及發現，相信累積越多對於名琴木材的構形、化學環境和聲學模式變化的相關知識及經驗，現代製琴師就越有可能再現這些傑作。

2.2.1 小提琴的聲學、結構

小提琴的發聲機制從琴弦的振動開始，接著振動傳遞到琴橋、音柱、面板和背板，自從安德烈·阿瑪蒂發明了第一把小提琴以來，面板和背板的木材種類便一直為分別為雲杉（spruce）和楓木（maple），其中楓木屬於硬木（hardwood，闊葉樹木材）而雲杉則為軟木（softwood，針葉樹木材），面板和背板之間的共振主要決定了各樂器的音質（圖 2-2）[10]，因此，Hutchins 針對史特拉底瓦里、瓜奈里和現代小提琴的面板和背板在未組裝的狀態下進行了振動測試，另外也量測了這些樂器在演奏條件下的響應曲線（response curve），通過記錄鋁粉展現特定圖像時的頻率 and 振幅，Hutchins 統整出幾種聲學性質與振動模式的相互關係，Hutchins 得出的結

論為面、背板的尺寸、質量和剛性都對音質有著至關重要的作用；此外，她觀察到木材的物理性質在經過長期振動後會變得更加有利；但是她也有提到實驗中使用的克里蒙納名琴樣本都經歷了多次修復及修補，因而影響了當初原有的特性，而且在組裝提琴的過程中任何的步驟和材料也可能影響面、背板的振動特徵[11]，這也許可以解釋為什麼現代製琴師會難以複製克里蒙納名琴的音質，即使是使用相似的面、背板模型，可能還有其他尚未發現的因素影響了聲音的品質。

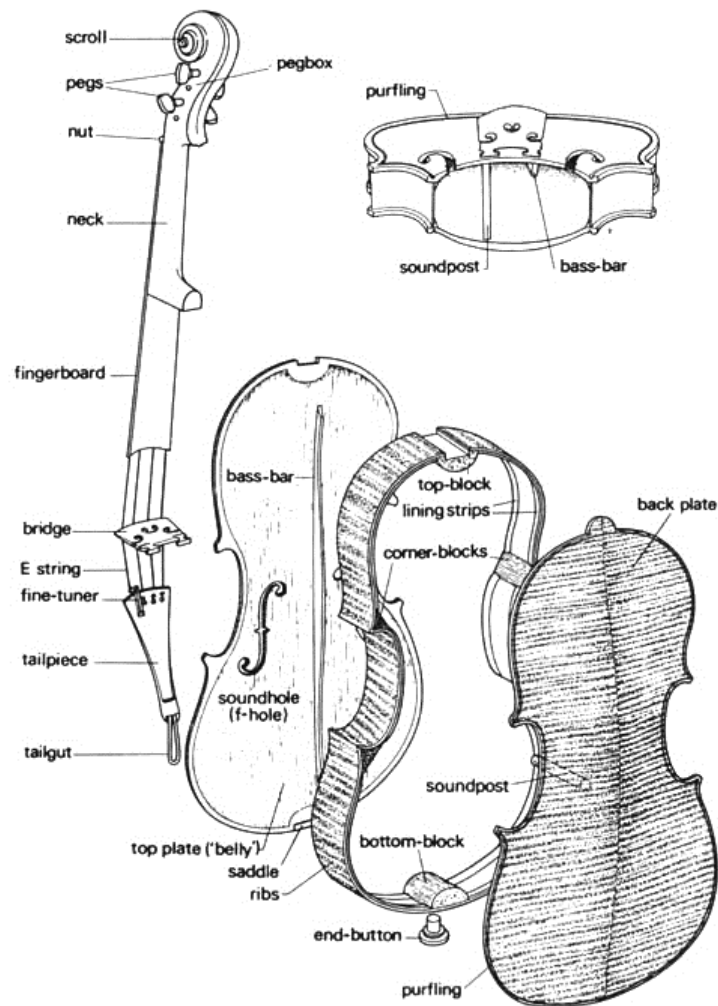


圖 2-2 小提琴的結構

註：引自 Boyden, D.D., Schwarz, B., Woodward, A.M., Marx, K., & Slatford, R. (1989). *The Violin Family*. London: Pan Macmillan. [10]。



2.2.2 蒙德極小期 (Maunder Minimum)

相較於針對從木材製作成樂器的步驟提出假說，Burckle 和 Grissino-Mayer 認為造成名琴如此獨特的關鍵可能源自更早的時間點，那就是史特拉底瓦里選擇了具有特殊性質的樹木來製作提琴。在 2003 年，他們藉由樹輪年代學 (dendrochronology) 分析了名琴樣品的年輪並發現其年輪的狹窄程度和標準樹木年輪年表 (standard tree-ring index chronology) 中蒙德極小期 (1645-1715)，又稱小冰河期的特徵相當地符合，因而提出史特拉底瓦里所使用的木材乃是來自於生長於蒙德極小期間的樹木，在這個時期由於太陽活動減少導致平均溫度較低，他們假設較為涼爽的夏季加上較長的冬季，可能會使樹木生長得較為緩慢且更為均勻，從而導致晚材 (late wood) 變得更厚，使木材更加緊實和堅固。此外，史特拉底瓦里出生的年份和蒙德極小期開始的年份相近；他們還提到克里蒙納製琴師偏好使用在阿爾卑斯山南岸生長的雲杉。由於有幾個跡象都表明史特拉底瓦里使用的雲杉更密集，他們推測這些名琴的秘密可能來自於使用了在特定時期生長而具有特殊性質的木材[12, 13]。

2.2.3 木材密度測定法 (Densitometry)

由於木材本身的性質會影響小提琴的振動表現，Stoel 和 Borman 使用電腦斷層掃描密度測定法 (computed tomographic densitometry) 和成像處理軟件針對克里蒙納和現代小提琴的密度做測定並在 2008 年發表，有趣的是，他們發現克里蒙納小提琴，包括兩把史特拉底瓦里和三把朱塞佩·瓜奈里名琴的中位密度 (median density) 和現代小提琴比較幾乎沒有差異；但在面板及背板，早材 (early wood) 和晚材的密度差異數值明顯小於現代樂器，因此他們推測這個差異可能會影響振動效率，從而成就了克里蒙納小提琴獨特的音色[14]。之後 Stoel 和 Borman 在 2012

年發表的研究顯示義大利和其他國家的樂器在中位數密度數值上沒有顯著差異，他們從中得出結論，克里蒙納製琴師所選用的木材在密度方面沒有特定的特徵，並且當代製琴師在市面上仍然可以取得這些類似特性的木材材料[15]。



2.2.4 史特拉底瓦里琴的塗漆

除了針對木材性質的研究，普遍認為提琴塗漆對聲音的品質有著一定的影響[5, 16]，然而迄今，雖然製琴師已經可以透過使用克里蒙納樂器作為模板製作具有與克里蒙納小提琴一樣精確形狀的小提琴，但是由於塗漆的配方並沒有完整地記錄在文獻中，因此仍然難以複製。


近期有不少的研究對於史特拉底瓦里琴塗漆的成分、功能和分佈情形有許多的發現[17, 18]。傳統上塗漆可以分為有色表漆(color varnish)和無色底漆(ground)兩層，兩層都含有幾種有機化合物，如蠟(waxes)，蛋白質，樹脂(resins)等。而後，Sacconi 進一步闡述、研究這兩層各自的功用，他觀察到聲音品質主要由無色底漆層決定，因為有色表漆被無色底漆阻擋，而無法穿透滲入木材；同時，他指出無色底漆中含有大量無機化合物，並強調這些在無色底漆中的無機物可以緊密結合木材並改變其振動的性質[19]。隨著分析儀器的進步，在無色底漆層中的無機化合物被證實含有硫酸鈣、矽的氧化物及鐵的氧化物等；在 1998 年，Barlow 觀察到無色底漆層可以穿透至木材下約 30 μm ，與 Sacconi 早年發現的結果一致[20]。然而，儘管知道塗漆所含有的成分及化合物，因為確切的配方和工法程序仍有不清楚的地方，因此要重現史特拉底瓦里塗漆仍有其困難之處；此外，也需要更進一步的調查來確定塗漆對聲音特性的影響。



2.2.5 化學處理

在 2006 年，Joseph Nagyvary 提出了一個全新的假設，即為了木材長期保存而加入木材中的礦物質 (minerals) 可能成就了克里蒙納名琴的非凡音質。在這項研究被提出以前，雖然學界及製琴界長期對於克里蒙納製琴師是否有在製作小提琴前對木材做化學處理，進而使木材性質改變並方便長期保存有所爭論，但很少有研究針對史特拉底瓦里或瓜奈里名琴的木材做檢驗來進一步說明細胞壁的聚合物中發生了怎樣的化學變化。Nagyvary 使用了固態核磁共振光譜法 (solid-state nuclear magnetic resonance, ssNMR) 和衰減全反射-傅里葉轉換紅外光譜量測史特拉底瓦里、瓜奈里、舊歐洲樂器和現代製琴木材中的楓木並進行比較，透過固態核磁共振儀，Nagyvary 觀察到半纖維素 (hemicellulose) 和木質素 (lignin) 的訊號都在史特拉底瓦里和瓜奈里的小提琴中有所衰減；藉由衰減全反射-傅里葉轉換紅外光譜，發現史特拉底瓦里和瓜奈里的小提琴都在 1730 cm^{-1} 特徵峰的強度有所減弱，此特徵峰源自於乙醯基 (acetyl group) 或羧基 (carboxyl group) [21]；而在 1650 cm^{-1} 的特徵峰強度較高，這可能源自於木質素氧化而使醌 (quinone) 的含量增加。此外，為了模擬克里蒙納小提琴的化學變化，Nagyvary 將現代製琴木材經沸水、烘乾處理並收集其光譜，但未能達到和名琴相似的光譜結果。他從實驗的結果推測光譜中顯示的氧化和水解可能來自於克里蒙納此小鎮對於木材獨特的化學處理，因為克里蒙納小提琴的光譜與其他相近時期的歐洲樂器有很大的不同，這種差異可能造就了克里蒙納小提琴的機械和聲學特性之獨特性[1]。

為了進一步研究克里蒙納化學處理的功能和詳細資訊，Nagyvary 通過配備波長色散 X 射線光譜儀 (wavelength dispersive X-ray spectrometers) 和能量色散 X 射線光譜儀 (energy dispersive X-ray spectrometer) 的電子探針分析儀 (electron microprobe analysis)，鑑定來自史特拉底瓦里和瓜奈里樂器木材的木灰中的礦物質，



所有克里蒙納樂器都含有一些明顯與化學處理有關的跡象，如含有 BaSO₄·borate、CaF₂ 和 ZrSiO₄，這些成分通常不存在於天然木材中，另外在舊的歐洲提琴中也沒有檢測到。此外，瓜奈里所使用的礦物質與史特拉底瓦里有所差異，甚至在史特拉底瓦里的小提琴與大提琴也所不同[2]。由於沒有明顯的紀錄記載克里蒙納製琴師有自行製作化學處理的相關配方，Nagyvary 推測一個合理的解釋可能是化學處理乃是由木材經銷商而非製琴師所施加的[22]。另一方面，分析結果也可能意味著史特拉底瓦里和瓜奈里有各自偏好的化學配方來處理木材以有利於長期保存，他們可能是從當地的藥品店獲得這些化學品來生產自己特殊的殺菌劑和殺蟲劑[2]。

雖然木材中的礦物質已被檢測出來，但其功能和確切的配方仍然需要更進一步地確認。Nagyvary 推測這些礦物質，特別是硼砂，可能在長期保存方面有著至關重要的功用，因為硼砂可以作為交聯試劑 (cross-linking agent)，維持細胞壁中聚合物的鍵結，這可能說明了儘管經歷了半纖維素降解，一些史特拉底瓦里和瓜奈里的樂器至今仍然能夠展示其非凡的音色，但是這些假設需要更多證據來證實。

2.2.6 真菌處理

受到蒙德極小期理念的啟發，Schwarze (2008) 開發了一種新穎的木材加工方式，用於模擬寒冷氣候下生長的木材的聲學性質。Schwarze 指出儘管在製琴時的加工過程中可以增強木材細胞之間的粘附力，但同時也會增加振動質量和密度，而導致聲音傳遞速度變慢，因此，他利用兩種真菌，分別為 *Physisporinus vitreus* 和 *Xylaria longipes*，各自用於處理挪威雲杉 (Norway spruce) 和楓木 (sycamore maple)，觀察真菌處理是否能在維持聲速的同時降低木材密度，這兩種真菌都可以降解細胞壁內的半纖維素，但缺乏木質素降解能力來消化中膠層 (中間薄片，middle lamellae)，因為中膠層中含有大量的愈創木基木質素 (guaiacyl lignin)[23]，Schwarze

的結果顯示 20 週的真菌處理確實降低了木材密度，而且對聲速的影響以及中膠層的結構變化相對較小，聲音的品質更接近史特拉底瓦里名琴（圖 2-3） [3]。然而，真菌處理的木材是否適合用於製琴仍存在有些許疑慮，因為由真菌處理的木材製成的樂器可能無法承受長期的振動並使用超過 100 多年。

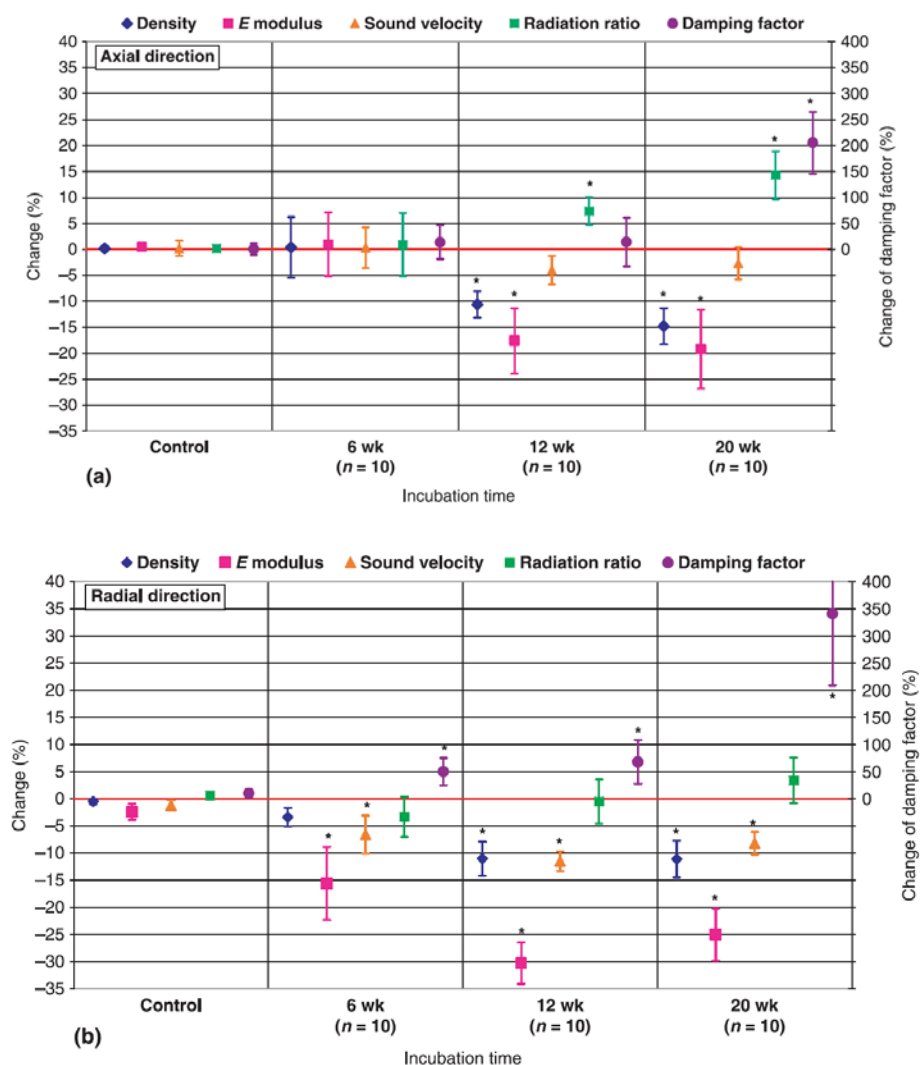


圖 2-3 雲杉經真菌處理後的密度及聲學特性變化

註：引自 Schwarze, F.W., Spycher, M., & Fink, S.J.N.P. (2008). Superior wood for violins—wood decay fungi as a substitute for cold climate. *New Phytol*, 179, 1095-1104.

[3]。



2.3 木材結構

從宏觀到分子維度的木材層次結構（圖 2-4） [24]。

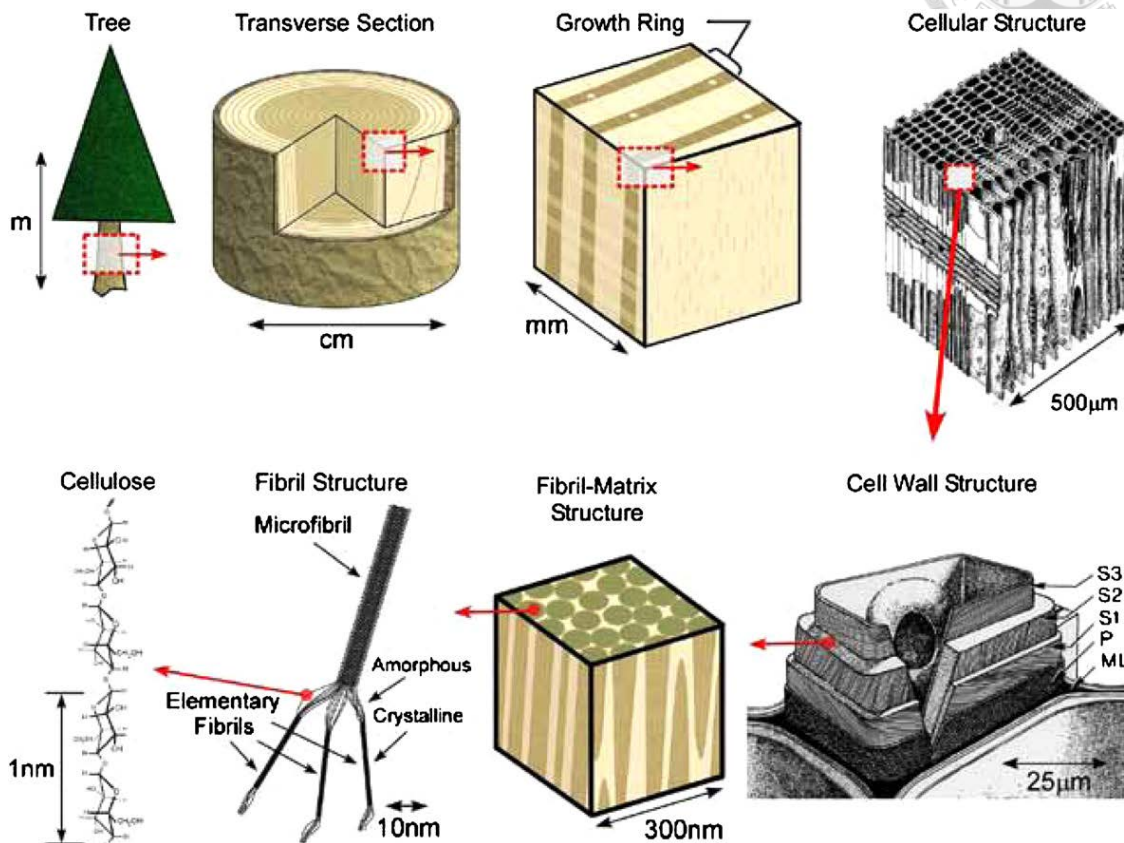


圖 2-4 樹木層次結構示意圖

註：引自 Postek, M.T., Vladár, A., Dagata, J., Farkas, N., Ming, B., Wagner, R., Raman, A., Moon, R.J., Sabo, R., Wegner, T.H., et al. (2010). Development of the metrology and imaging of cellulose nanocrystals. *Meas Sci. Technol.*, 22, 024005. [24]。

纖維素 (cellulose) 是木材細胞壁的主要成分之一，其是由 β - (1 \rightarrow 4) 糖苷鍵連接 D-葡萄糖 (D-glucose) 所構成的大分子多醣。三十六條纖維素聚集在一起形成纖維素微纖維 (cellulose microfibrils)，其中包含結晶狀 (crystalline) 和非晶質 (amorphous) 兩種區域，然後微纖維進一步組裝成纖維-基質結構 (fibril-matrix

structure)，多個對齊的細胞組成組織 (tissue)。形成層 (cambium) 在不同的氣候下有著不同的生長速度，因而形成年輪，最終隨著樹木的生長，心材和邊材形成了樹幹。

從木材的橫切面中可以分為幾個部分 (圖 2-5) [25]，莖的中間部分稱為木髓 (pith)；心材位於木質部的內側，由死亡、無活性的細胞組成；而木質部外側，負責運輸水分的部分稱為邊材，心材和邊材之間的顏色相似度由樹種決定。樹皮 (bark) 是樹木的最外層部分，形成層位在邊材和樹皮之間，負責樹木的次生生長 (secondary growth)，形成層的內、外部分可分別發育成木質部和韌皮部。樹木年輪的成因是由於在不同氣候下形成層的活性具有週期性變化，因此導致不同時期的木質部具有不同密度：在春季和初夏，細胞生長速度較快，因此形成層分化出的細胞其細胞壁較薄且空胞 (cell lumina) 較大，這些木材被稱為早材，它主要負責水分的運輸；在生長季節結束後，細胞生長速度變慢，形成的細胞具有較厚的細胞壁以及較小的空胞而稱之為晚材，用於提供樹幹的機械強度[25-27]。

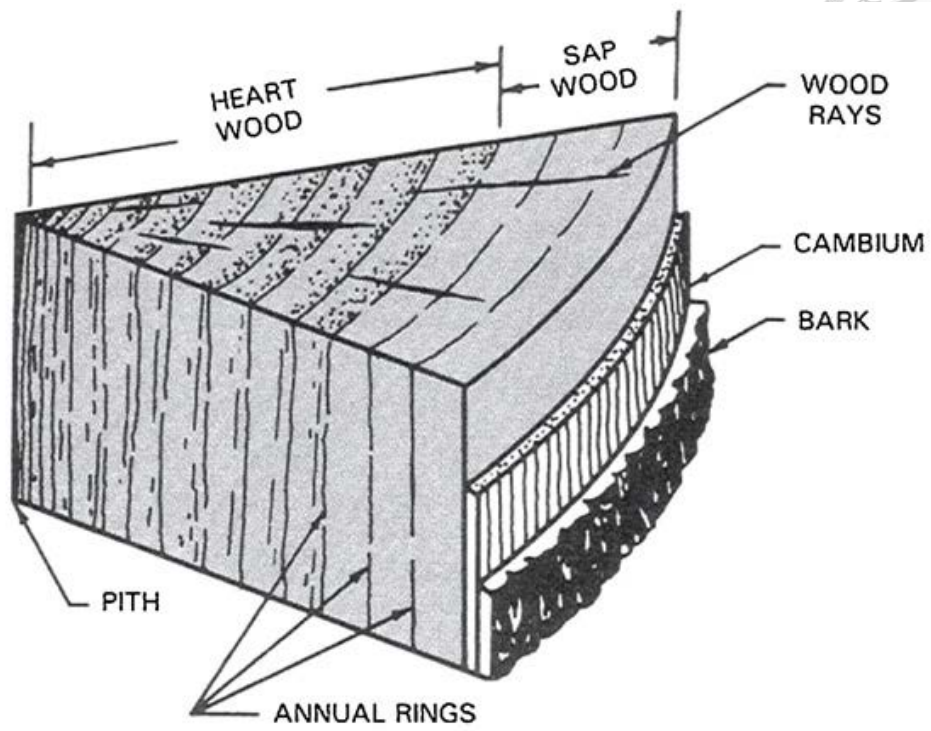


圖 2-5 樹幹橫切面

註：引自 Nilsson, T., & Rowell, R. (2012). Historical wood—structure and properties.

J.Cult. Herit., 13, S5-S9. [25]。



2.4 木材的化學組成

木材細胞壁主要由三種聚合物組成，分別為纖維素、半纖維素和木質素，除此之外，細胞壁還含有一些萃取物 (extractives)。一般而言，纖維素主導了木材的乾重，細胞壁的化學成分會受樹木種類、土壤、生長氣候等因素影響 (圖 2-6) [28]。

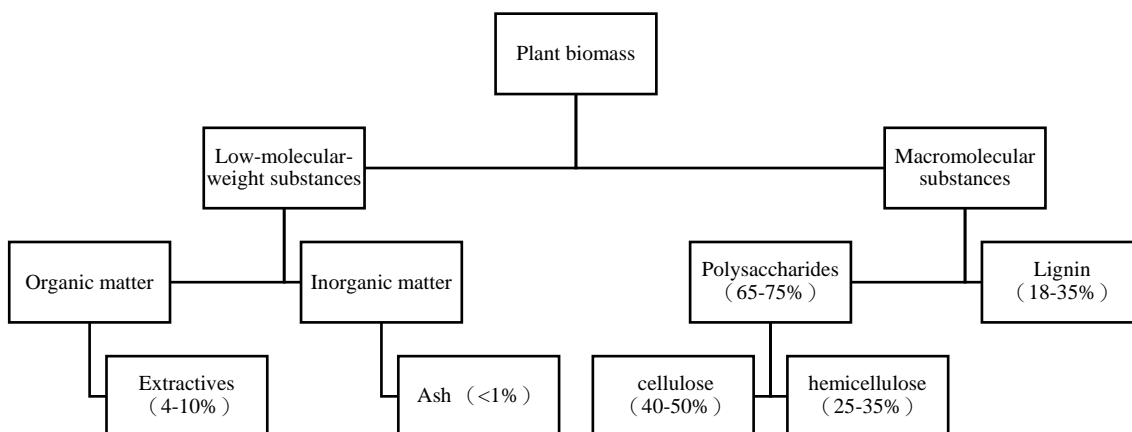


圖 2-6 植物中的一般分量分布

註：引自 Mohan, D., Pittman Jr, C.U., & Steele, P.H., (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy Fuels*, 20, 848-889. [28, 29]。

植物生物量 (plant biomass) 中最豐富的成分是纖維素，其占乾重的 40-50 wt %，纖維素是由 D-葡萄糖所組成的多醣，通常在硬木中的量略高於軟木；半纖維素也是多醣，但半纖維素是由各種類型的單醣聚合而成，其量在硬木中約為 35 wt %，而在軟木中約為 28 wt %；最後的高分子 (macromolecular) 是木質素，在硬木和軟木中分別約佔 16-25wt % 和 23-33wt %。除了上述的主要成分，木材還含有幾種低分子量的成分，這些成分在木材中佔了約 4-10 % 乾重，並可分為有機、無機兩個部分。有機部分也稱為萃取物，包括酚類化合物 (phenolic compounds)、萜烯 (terpenes)、樹脂、醣類和蠟等，其中每種化合物的含量多寡主要取決於樹木種類，

雖然萃取物在木材中只占有少量的乾重，但在影響木材的顏色、氣味和耐久度方面有著顯著的作用。另一方面，無機部分，也稱為成分 (ash)，則是對會大大的影響木材生長過程，無機的部分含量僅為 0.5% 左右，其中礦物質的種類很大程度上取決於生長的環境條件，尤其是樹木生長的土壤，鈣、鎂、鉀和磷是植物中常見且大量的元素[28, 30, 31]。

2.5 樹木細胞壁的結構

樹木細胞壁可以分為三層，從外到內分別為中膠層、初生細胞壁 (primary cell wall) 以及次生細胞壁 (secondary cell wall)，次生細胞壁可以再進一步分為內 (S1)、中 (S2) 和外 (S3, tertiary cell wall) 三層，支撐細胞壁結構的骨架為纖維素微纖維，半纖維素和木質素則是以包容物質 (encrusting matrix) 的形式分散在纖維之間及其周圍 (圖 2-7) [32]。這些聚合物不均勻地分佈在細胞壁不同層之間，在中間薄片和初生細胞壁中，木質素為其主要成分，這兩層的主要功能是提供木材彈性並且用於連結相鄰的細胞壁；細胞壁中最厚的是中層，主要由多醣組成，這些特性使中層成為維持細胞壁機械強度最重要的部分，纖維素是該層中佔最多的成分，其次是半纖維素；外層中半纖維素佔了多數，而木質素的量則非常少[25-27]。

木材細胞壁的機械強度、彈性和膨脹形變的能力受細胞軸與纖維素微纖維之間的角度影響，這個角度定義為微纖維角 (microfibril angle, MFA)，舉例而言，微纖維纏繞結構的間距越陡，MFA 會越小，儘管微纖維在次生細胞壁的每一層都是以螺旋的方式排列，但次生細胞壁三層之間的 MFA 有著相當的差距。在內層中，纖維素微纖維和管腔之間的角度幾乎垂直，因此具有相當大的 MFA；至於中層的 MFA 則相當小，有些研究顯示 MFA 約為 10-30 度；外層中的 MFA 非常不規則且

仍無法確定其準確的角度，但最近一些的研究表示外層中的纖維素微纖維的螺旋偏向平的排列，意味著較大的 MFA[26, 27, 33]。

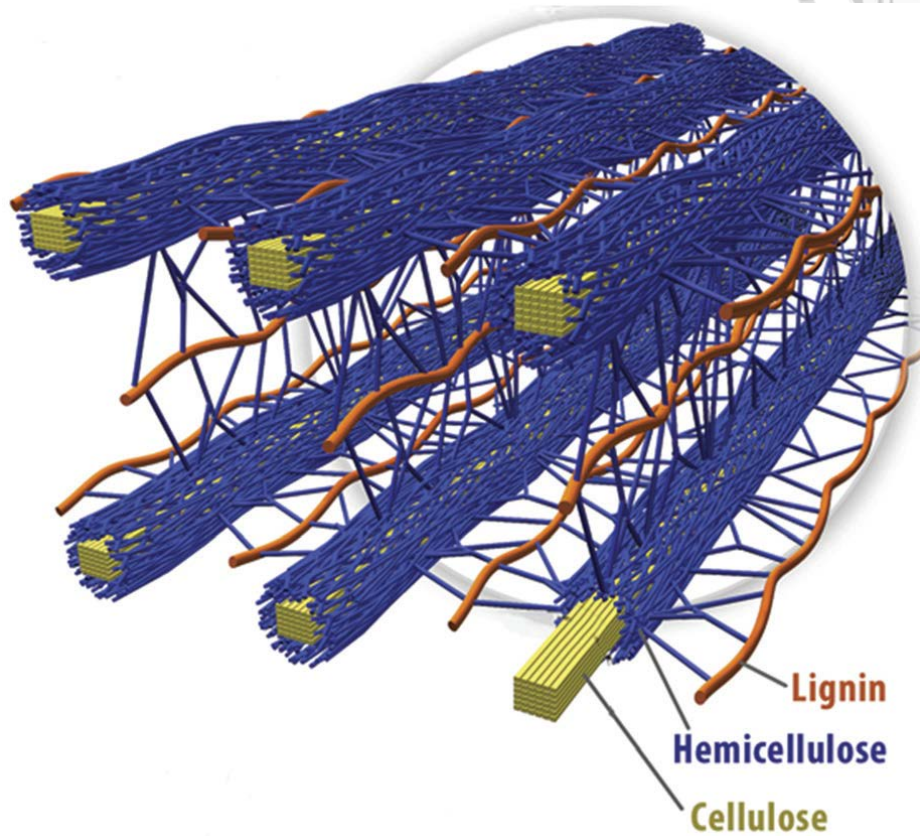


圖 2-7 纖維素、半纖維素和木質素在細胞壁中的空間排列

註：引自 Brandt, A., Gräsvik, J., Hallett, J.P., & Welton, T. (2013). Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. *Green Chem*, 15, 550-583. [32]。



2.6 木材中的聚合物

2.6.1 纖維素

木材是一種異質 (heterogeneous) 且各向異性 (anisotropic) 的材料，其主要的成分是纖維素，纖維素是自然界中含量最豐富的高分子，其是由纖維二糖 (cellobiose) 所構成的線性聚合物，纖維二糖是兩個 D-葡萄糖以 $\beta(1\rightarrow4)$ 酸酐鍵連接的分子(圖 2-8)，纖維素的分子內 (intramolecular) ($O3-H\rightarrow O5$ 和 $O6\rightarrow H-O2$) 以及鏈間 (interstrand) ($O6-H\rightarrow O3$) 的氫鍵可將不同條纖維素鏈組裝在一起。纖維素的聚合度 (degree of polymerization, DP) 通常為 5000 到 10000 個葡萄糖，當聚合度超過 2000 時，纖維素藉由鏈內、鏈間氫鍵和糖環的凡得瓦力結合形成結晶狀的區間 (crystalline domains) 而不溶於水[28, 34]。

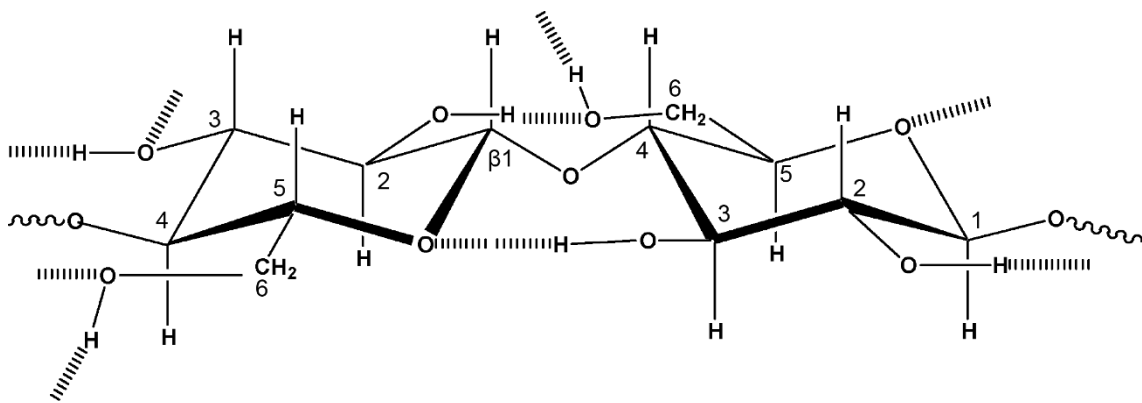


圖 2-8 纖維素的基本結構

註：引自 Mohan, D., Pittman Jr, C.U., & Steele, P.H., (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy Fuels*, 20, 848-889. [28]。

纖維素由位於細胞壁中的 terminal enzyme complexes (TCs) 所合成，生物體可應用特定的 TCs 來產生多樣的晶狀與非晶質結構的纖維素微纖維，在樹木中，TCs 由六個相同的次級單位 (subunits) 所組成，並形成一個 rosette，每個次級單

位製造六條纖維素鏈，稱為 minisheet(圖 2-9a)；總體上，TCs 產生六個 minisheets，並將其組裝成 3-5 nm 的初級原纖維 (elementary fibril) (圖 2-9b)；另外，在最近的一項研究中證實在雲杉的純化纖維素中，初級原纖維含有 24 條而非 36 條纖維素鏈[35]，然而，在其他樹種中的纖維素鏈數量仍有待研究；多個初級原纖維進一步堆疊、組裝而形成約 10-25 nm 直徑的微纖維，其中包括晶狀和非晶質的區域(圖 2-9 c、d) [26, 34]。

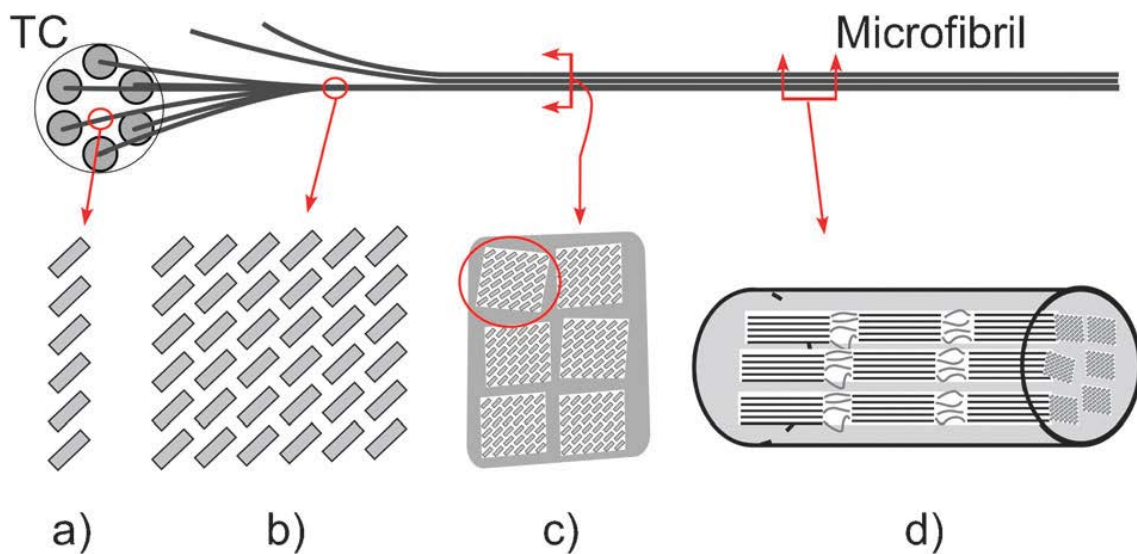


圖 2-9 微纖維不同層級的結構示意圖[34]

(a) 每個灰色框表示由 TCs 次級單位所產生的纖維素鏈，吡喃糖 (pyranoses) 之間以凡得瓦力使纖維素鏈靠攏在一起形成 minisheet；(b) 六個 minisheets 進一步組裝成約 3-5nm 的纖維素晶格，也可稱為初級原纖維，在最近的研究中，初級原纖維模型被修改為四個 minisheets；(c) (d) 多個基本原纖維的團簇 (clusters) 形成微纖維，其包含晶狀和非晶質的區域。註：引自 Moon, R.J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., & Youngblood, J. (2011). Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chem Soc Rev*, 40, 3941-3994. [34]。

結晶狀的區域對於維持木材整體結構相當重要，XRD 為分析材料結晶性常使用的技術，繞射 (diffraction) 的行為遵循布拉格定律 (Bragg's law)： $n\lambda = 2d\sin\theta$ ，其中 n 是一正整數、 λ 是入射 X 射線的波長 (nm)、 d 是晶面的間距 (nm) 而 θ 是散射角 ($^\circ$, degree)。在木材中，大多數結晶性來自於纖維素，半纖維素和木質素則為非晶質，根據多種木材的 XRD 數據[36]，我們可以辨別纖維素屬於單斜晶系 (monoclinic unit cell) (圖 2-10)，其單位長度 a 為 0.778 nm、 b 為 0.820 nm、 c 為 1.038 nm，軸間角 (interaxial angles) α 、 β 為 90 度， γ 為 96.5 度，並有四個晶格平面 ($1\bar{1}0$)、 (110) 、 (200) 和 (004) ，其晶格面距 (d-spacing) 分別約為 0.612 nm、0.536 nm、0.396 nm 和 0.259 nm [34, 37]。

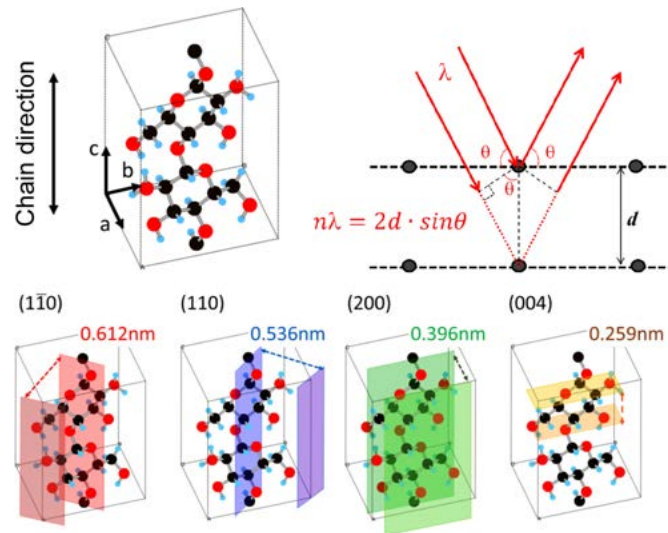


圖 2-10 纖維素晶格的示意圖

註：引自 Kim, S.H., Lee, C.M., & Kafle, K. (2013). Characterization of crystalline cellulose in biomass: Basic principles, applications, and limitations of XRD, NMR, IR, Raman, and SFG. *Korean J Chem Eng*, 30, 2127-2141. [37]。

若量測單晶樣品，其繞射結果將如 (圖 2-11 a)；在自然界中，被囊類纖維素奈米晶體 (tunicate cellulose nanocrystal, t-CNC) 為最大的纖維素晶體，其寬約 20

nm、長 0.1-4 μ m、結晶性 85-100 % [34, 38]，這類的纖維素纖維具有單一指向 (orientation) 的晶體平行旋繞於纖維素鏈 (圖 2-11 b)；和 t-CNC 不同的是，由於木材的結晶纖維素尚未純化，其晶體屬於多形體 (polymorphism)，由於晶體方向具有分佈，其繞射圖譜為一系列的短弧，在此研究中測量的木片屬於這種類型的纖維素，其 XRD 圖譜如 (圖 2-11 c) 所示，若將木屑研磨成粉末，則不具特定方向性的纖維素繞射圖譜將如 (圖 2-11 d) 所示[37, 39]。

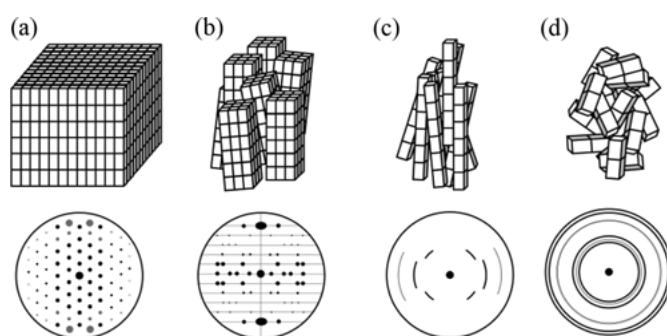



圖 2-11 不同的微晶 (crystallite) 及其對應的二維繞射圖譜

註：引自 Chandrasekaran, R. (1997). Molecular architecture of polysaccharide helices in oriented fibers. *Adv Carbohydr Chem Biochem*, 52, 311-439. [39]。

XRD 數據可藉由謝樂方程式 (Scherrer equation) 來計算纖維素微晶的尺寸，其方程式為： $D = K \lambda / \text{FWHM} \cos \theta$ ，其中 D 是纖維素結晶區域的平均尺寸 (nm)、 K 是謝樂常數，圓柱的纖維素微晶常數約為 0.94、 λ 是入射 X 射線 (nm) 波長，FWHM (full-width-at-half-maximum) 是出現在 2θ 繞射峰的半高寬 (弧度)，(200) 和 (004) 晶格面所產生的繞射峰數值可分別用於計算纖維素晶體的寬度及長度。謝樂方程式雖然被廣泛使用且易於測量纖維素晶體尺寸，但由於其簡化纖維素的結晶度為均一晶粒 (grains)，但其實際上為多形體故在量測晶體大小上仍有些許誤差[35, 37, 40]。



固態核磁共振為另一廣泛用於分析木材中纖維素和其他成分的技術，因為碳在 ssNMR 中具有較好的解析度，故我們主要量測的對象為 ^{13}C ，然而，由於 ^{13}C 的天然比例僅佔有 1.1%，使得 ^{13}C ssNMR 的信號強度非常弱，為了克服這個問題，應用質子-碳交叉極化 (proton-carbon cross polarization, CP) 的技術將訊號從豐富的核 (^1H) 轉移給含量較少的核 (^{13}C)，從而增強 ^{13}C 信號；此外同時配合魔角旋轉 (magic angle spinning, MAS) 的方法，此技術通常用於消除偶極耦合 (dipolar coupling) 和各向異性效應，使光譜的峰寬變窄而增加解析度，CP 和 MAS 的組合稱為 CP-MAS，為典型 ssNMR 量測所使用的技術[30, 37, 41]。

藉由 ^{13}C CP-MAS NMR，我們可以研究天然木材中纖維素、半纖維素和木質素的結構、結晶度和三者之間的相關性，因為此技術不需要於量測前進行分離或純化樣品，因此可避免這些步驟中可能發生的化學和結構性變化。在 NMR 光譜中，木材中的三種聚合物都有其特徵峰 (圖 2-12、表 2-1)，通常纖維素的訊號比其他成分的強度更強、更尖銳，圖 2-12 光譜中纖維素的訊號占了多數：105 ppm 的尖銳特徵峰來自於 C-1 碳、81-93 ppm 區域的訊號源自 C-4 碳、70-81 ppm 的信號則是從 C-2、C-3 和 C-5 碳來的，另外 60 到 70 ppm 之間的特徵峰是來自纖維素的 C-6 碳 [42]，其中 C-4 (81-93ppm) 和 C-6 (60-70ppm) 形成的特徵峰有分裂是因為纖維素包含有序 (ordered) 和無序 (disordered) 排列的纖維素，高場區 (up-field) (81-86ppm) 的訊號來自於非晶質纖維素的 C-4 以及纖維素晶體表面上較為無序的纖維素鏈；在低場區 (downfield) (86-91ppm) 中，該範圍的訊號則源自於有序纖維素的 C-4 碳；同樣地，60-64ppm 和 65-70ppm 分別來自於無序和有序纖維素的 C-6 碳；至於非晶質纖維素的 C-1 碳訊號在光譜中並不明顯，一般認為因為 C-1 是變旋碳 (anomeric carbon) 而不若 C-4 結構容易變動。無序的纖維素 C-4 (81-

86ppm) 和有序的纖維素 C-4 (86-91ppm) 特徵峰的相對面積比例可用於測定纖維素的結晶度[30, 37, 42-44]。

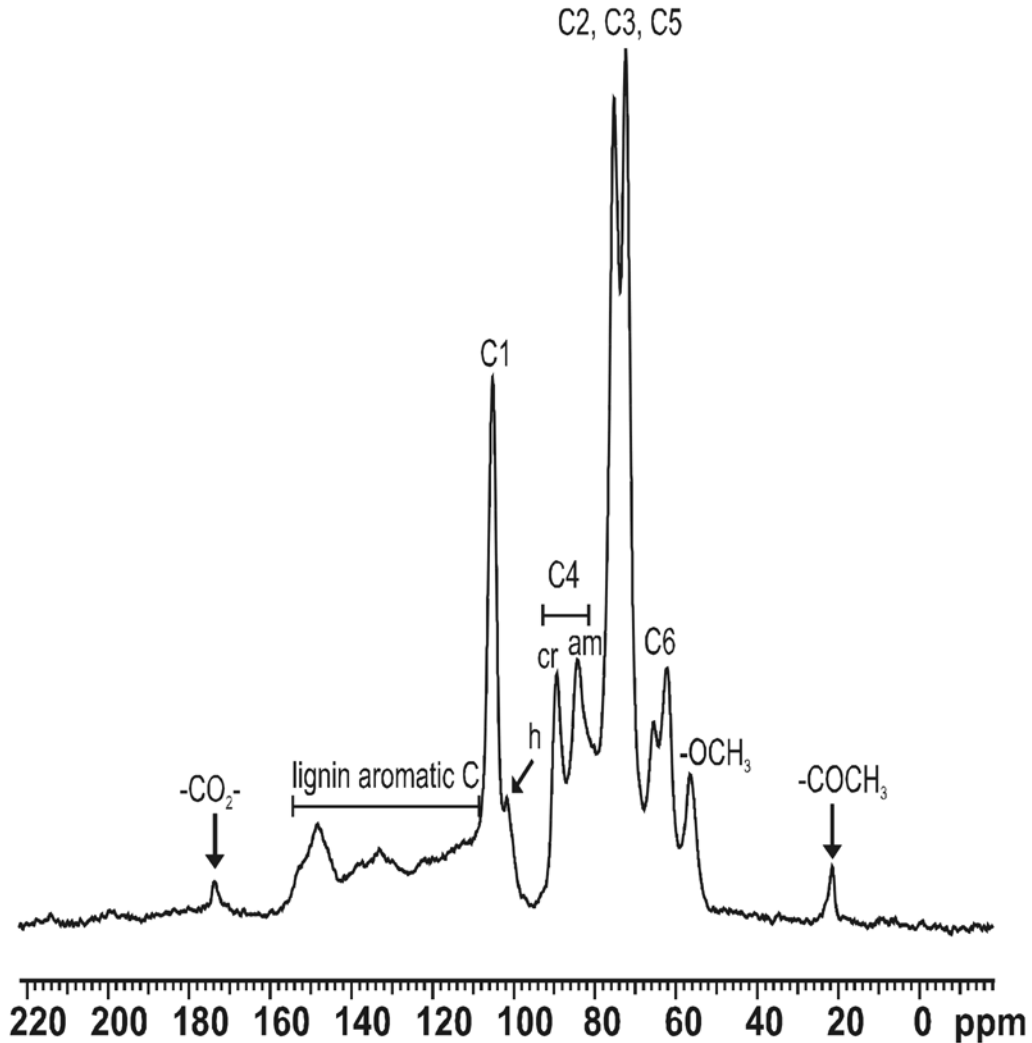


圖 2-12 木材的 ^{13}C CPMAS NMR 光譜

註：引自 Wikberg, H. (2005). Advanced solid state NMR spectroscopic techniques in the study of thermally modified wood. (Doctoral dissertation, University of Helsinki, 2005). *E-thesis / Helsingin yliopisto*. [43]。

表 2-1 木材 ^{13}C CPMAS NMR 光譜的特徵峰一覽[30, 43]

Assignments		
Chemical shift (ppm)	Functional group	Component
22	$\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-COO-}$	Hemicellulose
56	Ar-O $\underline{\text{C}}\text{H}_3$, -O $\underline{\text{C}}\text{H}_3$	Lignin
60	- $\underline{\text{C}}_\gamma\text{-OH}$	Lignin
62	- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH-}$	C6 of amorphous carbohydrate
65	- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH-}$	C6 of crystalline carbohydrate
72	- $\underline{\text{C}}\text{HOH-}$	C2,3,5 of carbohydrate
74	- $\underline{\text{C}}_\alpha\text{-OR}$	Lignin
75	- $\underline{\text{C}}\text{HOH-}$	C2,3,5 of carbohydrate
84	- $\underline{\text{C}}_\beta\text{-OR}$	Lignin
84	- $\underline{\text{C}}\text{HOH-}$	C4 of amorphous carbohydrate
89	- $\underline{\text{C}}\text{HOH-}$	C4 of crystalline carbohydrate
102	- $\underline{\text{C}}\text{H-}$	C1 of hemicellulose
105	- $\underline{\text{C}}\text{H-}$	C1 of cellulose
106	- $\underline{\text{C}}\text{H-}$	S2, S6 of lignin
112	- $\underline{\text{C}}\text{H}$	G2 of lignin
115	- $\underline{\text{C}}\text{H}$	G5 of lignin
120	- $\underline{\text{C}}\text{H}$	G6 of lignin
134	Quaternary $\underline{\text{C}}$	S1 (f), S4 (f), G1 (f) of lignin

137	Quaternary <u>C</u>	S1 (e), S4 (e), G1 (e) of lignin
148	Quaternary <u>C</u>	S3 (f), S5 (f), G3, G4 (f) of lignin
153	Quaternary <u>C</u>	S3 (e), S5 (e), G4 (e) of lignin
173	- <u>C</u> OO-R, CH ₃ - <u>C</u> OO-	Hemicellulose

光譜中有訊號的碳以粗體標示，S (紫丁香基木質素)、G (愈創木基木質素) 兩者皆為形成木質素的前驅物 (precursors)、e 代表的醚化的 C4 (etherified in C4)、f 代表未形成醚鍵的酚基 C4 (free phenolic C4)。註：引自 Gil, A., & Neto, C.P. (1999). Solid-state NMR studies of wood and other lignocellulosic materials. *Annu rep NMR spectrosc*, 37, 75-117. [30, 43]。

在量測 ¹³C CPMAS NMR 光譜時，有兩個變數決定了不同聚合物碳的 CP 信號強度，其方程式描述如下： $I(t) = A [1 - \exp(-t/T_{CH})] \exp(-t/T_{1\rho H})$ ，其中 I(t) 是不同接觸時間 t (contact time) 下的碳信號強度，A 是強度因子 (intensity factor)，T_{CH} 是質子和碳之間極化轉移 (polarization transfer) 的時間常數，T_{1ρH} 是質子的 rotating-frame relaxation process 時間。在短的接觸時間，CP 信號會隨著時間的增加呈指數增長；然而，當接觸時間延長，由於質子的 rotating-frame relaxation process，CP 信號強度會隨著時間的增加呈指數下降，為了準確地得到來自不同分子的碳的相對強度，於進行了一系列變換接觸時間的實驗後發現最佳的接觸時間數值通常比 T_{CH} 長而短於 T_{1ρH}，對於纖維素和木質素而言，兩者的最佳接觸時間是不同的，

在實驗上常選用 1ms 作為量測木材 NMR 光譜的接觸時間，雖然 1ms 的接觸時間預計會造成木質素 10 % 的強度誤差[45-48]。

為了增進及改善 ssNMR 在複雜材料及天然有機物的定量結果，Johnson 和 Schmidt-Rohr 在 2014 年發表了一個嶄新的測量方法，稱之為 multiCP，此技術創新之處在於使用以約 0.5s 所間隔的多個重複 CP 區塊作量測，在此間隔的開始利用 90° 的脈衝將 ^1H 和 ^{13}C 的磁化強度沿著 B_0 方向儲存；在間隔的期間由於 ^1H 磁化強度經由 $T_{1,\text{H}}$ relaxation 回到了其熱平衡值，而抵銷了大部分在 CP 期間所消耗的磁化強度，重複此一 CP 循環可得到比傳統方法更佳的信號雜訊比，且更重要的是由圖 2-13，對於不同級數、 T_{CH} 、 $T_{1\rho\text{H}}$ 、及 $T_{1,\text{C}}$ 的 ^{13}C 的模擬結果可發現，和傳統 CP 脈衝序列（圖 2-13 (a)）相比 multiCP（圖 2-13 (b)）的訊號強度更為一致，因此證實了對於不同化學環境的 ^{13}C 而言，以 multiCP 所量測的結果在定量上有更好的結果。此外，在此研究中分別以 multiCP 及直接激發的方式量測了未處理及 ^{13}C 濃化 (enrich) 後的柳枝稷 (switchgrass) 樣品，發現不論在量測時間及光譜品質上皆有較佳的結果[49]。

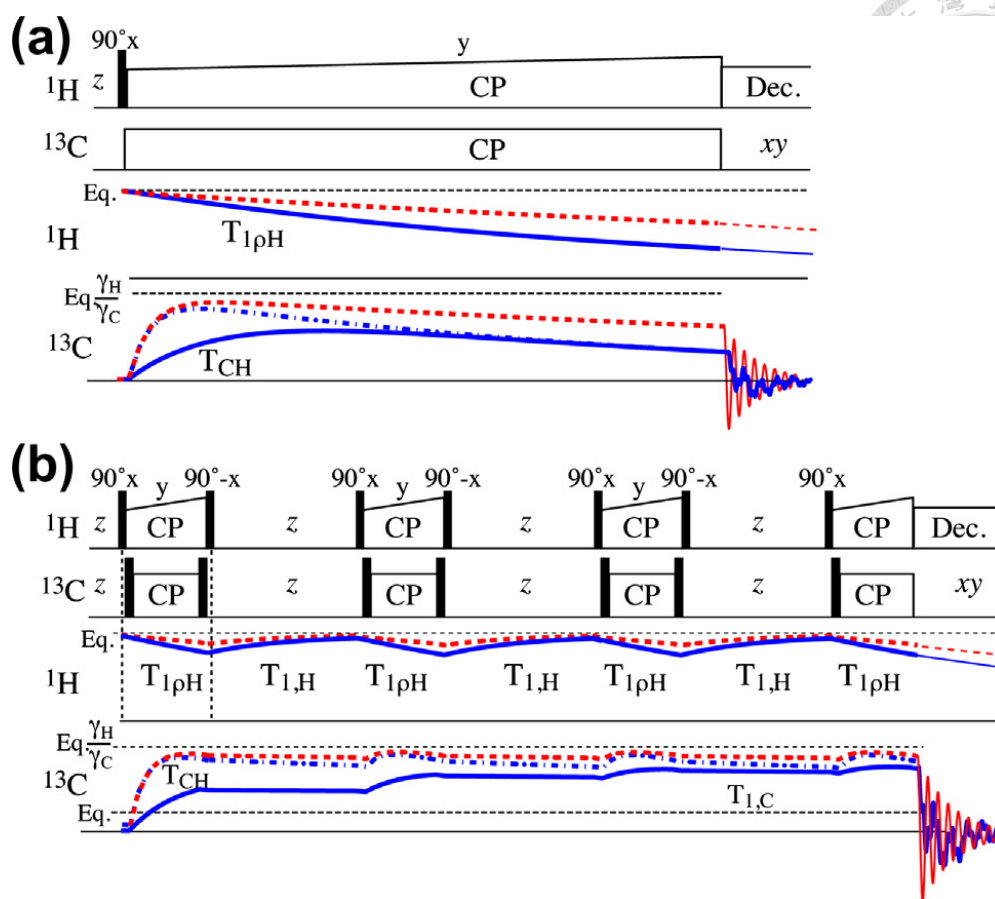


圖 2-13 multiCP 的脈衝序列

在 (a) 傳統 CP 及 (b) multiCP 的上方兩列為各自的脈衝序列，下方兩列為針對不同化學環境的 ^{13}C 的磁化強度模擬結果；不同線段的參數條件分別為： $T_{\text{CH}} = 0.2$ ms， $T_{1\rho\text{H}} = 12$ ms， $T_{1,\text{C}} = 10$ s（紅色虛線）； $T_{\text{CH}} = 0.2$ ms， $T_{1\rho\text{H}} = 5$ ms， $T_{1,\text{C}} = 3$ s（藍色虛線）；以及四級碳 $T_{\text{CH}} = 1$ ms， $T_{1\rho\text{H}} = 5$ ms， $T_{1,\text{C}} = 10$ s（藍色實線），由圖中比較可發現 multiCP 對於不同條件的 ^{13}C 訊號強度更為一致。註：引自 Johnson, R.L., & Schmidt-Rohr, K. (2014). Quantitative solid-state ^{13}C NMR with signal enhancement by multiple cross polarization. *J. Magn. Reson.*, 239, 44-49. [49]。



2.6.2 半纖維素

半纖維素是在木材中除纖維素之外的碳水化合物的統稱，與纖維素不同的是，半纖維素是具支鏈、非晶質的異元多醣，其包含多種呋喃糖 (furanoses) 和吡喃糖，常見的半纖維素主要成分含有阿拉伯糖 (arabinose)、半乳糖 (galactose)、葡萄糖、葡萄糖醛酸 (glucuronic acid)、甘露糖 (mannose) 和木糖 (xylose) (圖 2-14) [28]。

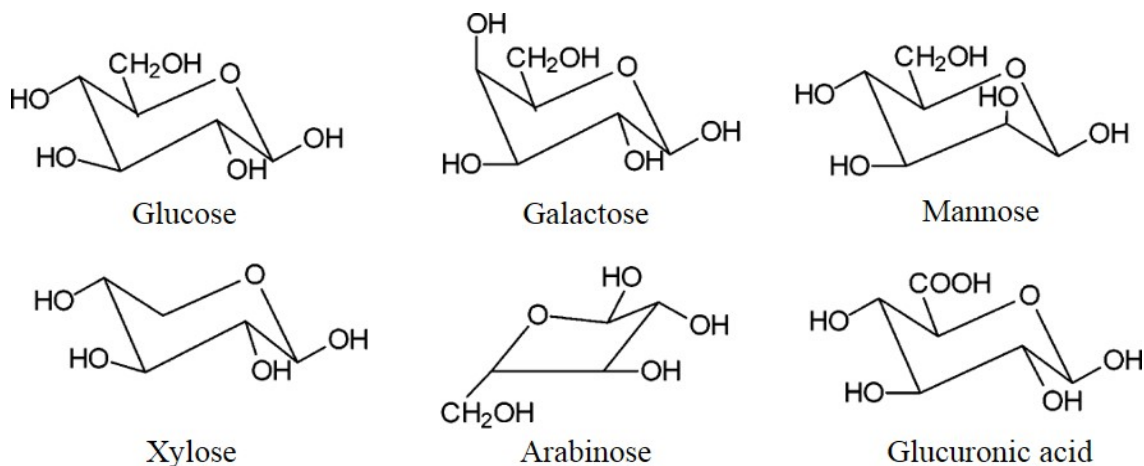


圖 2-14 半纖維素的主要成分

註：引自 Mohan, D., Pittman Jr, C.U., & Steele, P.H., (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy Fuels*, 20, 848-889. [28]。

半纖維素在細胞壁的主要功能為維持細胞壁的完整性 (integrity) 和吸濕性 (hygroscopicity)，半纖維素和木質素兩種聚合物間的共價鍵對於維持細胞壁結構完整性相當的重要，另外，半纖維素可藉由氫鍵將纖維素微纖維和木質素連接在一起[27]；吸濕性會影響木材細胞壁的平衡水分含量 (equilibrium moisture content, EMC)，而因為水分含量的變化將導致材料膨脹或收縮，故 EMC 的值會改變細胞壁的物理和機械性質。細胞壁中大多數水分吸附於半纖維素和非晶質的纖維素中，然而在整體纖維素含量中，結晶狀的纖維素佔了大多數，這意味著只有少量的氫鍵

可吸附水分，加上纖維素微纖維本身包覆於半纖維素和木質素形成的基質，減少了纖維素與水接觸的機率[26, 50]。

半纖維素的聚合度約為 500 至 3000 個單元，在硬木和軟木之間，半纖維素的結構和組成有著相當的不同，硬木中最豐富的單體是木糖，而甘露糖則佔了軟木中半纖維素成分的大部分，glucuronoxylan 和 galactoglucomannan 分別為硬木（圖 2-15）和軟木（圖 2-16）中含量較多且具代表性的半纖維素結構，其中 Glucuronoxylan 主要由 β -D-木糖、 α -D-葡萄糖醛酸和 α -D-阿拉伯糖透過 β (1 \rightarrow 4)、 α (1 \rightarrow 2) 和 α (1 \rightarrow 3) 鍵構成；而 Galactoglucomannan 則由 β -D-葡萄糖、 β -D-甘露糖和 β -D-半乳糖透過 β (1 \rightarrow 4) 和 α (1 \rightarrow 6) 鍵構成[26, 28, 30, 31, 50-53]。

Glucuronoxylan

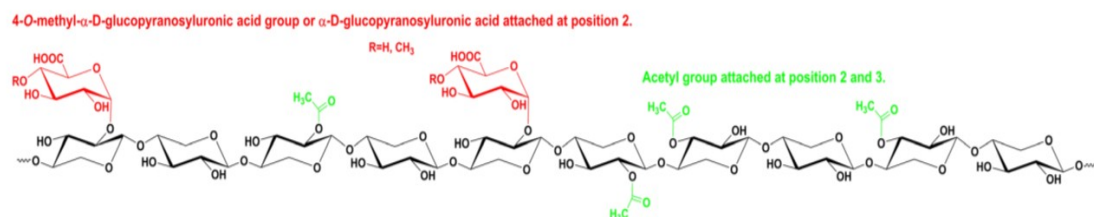


圖 2-15 硬木中代表性的半纖維素結構

註：引自 Zhou, X., Li, W., Mabon, R., & Broadbelt, L.J. (2017). A critical review on hemicellulose pyrolysis. *Energy Technol (Weinh)*, 5, 52-79. [53]。

Galactoglucomannan

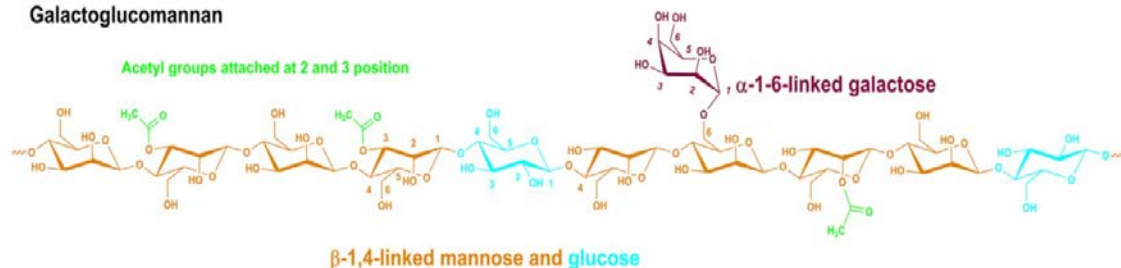


圖 2-16 軟木中代表性的半纖維素結構

註：引自 Zhou, X., Li, W., Mabon, R., & Broadbelt, L.J. (2017). A critical review on hemicellulose pyrolysis. *Energy Technol (Weinh)*, 5, 52-79. [53]。



木材中半纖維素的含量可以藉由非破壞性的光譜技術，尤其是 NMR 和 ATR-FTIR (圖 2-17、表 2-2) 觀察到，中紅外線 (mid-infrared) 能穿透的木材深度會受到波長、入射角以及木材密度影響，文獻中指出此波長範圍的紅外線可穿透的深度為 0.13-2.15 μm [54]。儘管由於纖維素和半纖維素的成分都是碳水化合物，而造成大多數半纖維素的特徵峰與纖維素有所重疊，但半纖維素中源自醯基 (acyl groups) 的特徵峰可以做為半纖維素含量的判定標準。在 ^{13}C CPMAS NMR 光譜中，由於半纖維素包含多種單體，導致其特徵信號比纖維素的信號更寬，60 到 110 ppm 的信號幾乎和纖維素的信號互相重疊，除了在 102 ppm 有一強度較弱的肩峰 (shoulder)，其來自於半纖維素的 C-1 碳，半纖維素的含量可以經由減去纖維素的特徵信號後計算此一區域內的強度來決定；此外，由乙醯基 (acetyl groups) 形成，位於 21 和 173 ppm 的特徵峰強度，亦可用於測定木材中半纖維素的含量 [30, 55, 56]。至於 ATR-FTIR，多數半纖維素的特徵峰也與纖維素的信號互相混和，但由非共軛羰基 (unconjugated carbonyl) 所產生位於 1733cm^{-1} 附近的特徵峰強度可以做為半纖維素含量變化的依據[21, 57-60]。

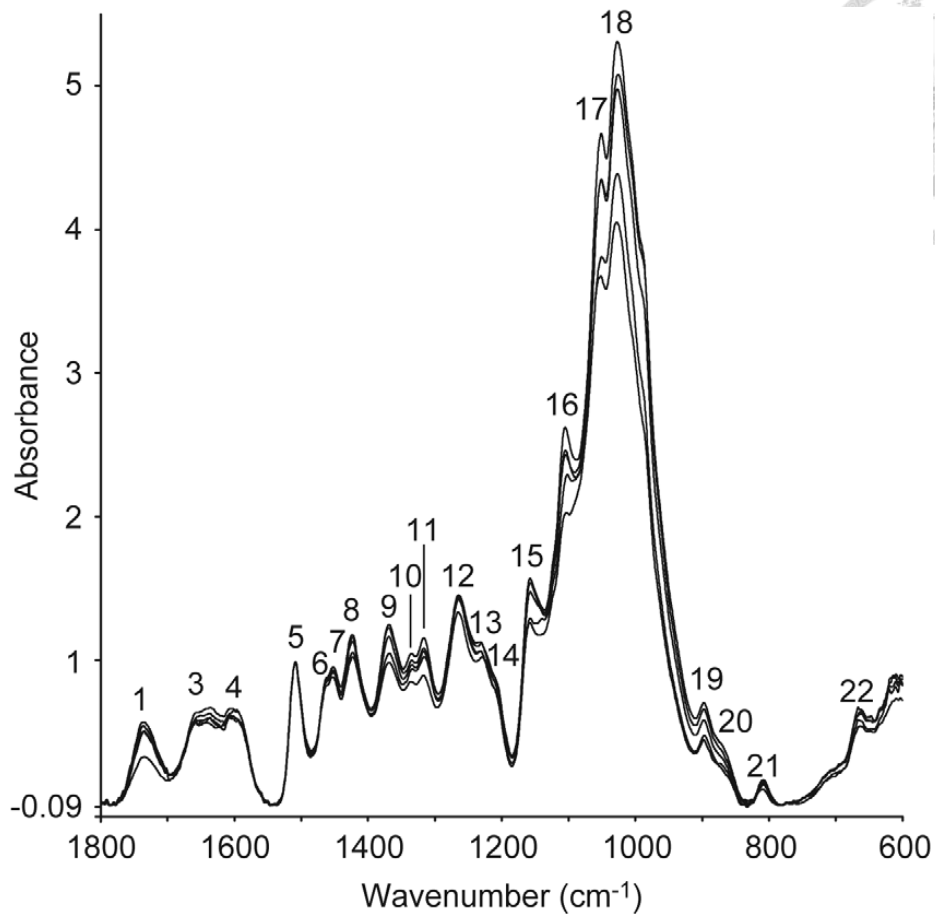


圖 2-17 雲杉的 ATR-FTIR 光譜

註：引自 Ganne-Chédeville, C., Jääskeläinen, A.-S., Froidevaux, J., Hughes, M., & Navi, P. (2012). Natural and artificial ageing of spruce wood as observed by FTIR-ATR and UVRR spectroscopy. *Holzforschung*, 66, 163-170. [60]。

表 2-2 木材 ATR-FTIR 光譜的特徵峰一覽[21, 59-64]

Observed bands [60] (cm ⁻¹)	Other literature [62-64](cm ⁻¹)	Polymer or chemical group
1735	1732	C=O stretching in xylan, carboxylic acid in hemicelluloses, unconjugated carbonyl
1641	1649	Absorbed O-H and conjugated C-O

1617	1593	Aromatic skeletal vibration in lignin plus C=O stretching
1508	1505	Aromatic skeletal vibration in lignin
1463	1460	C-H in lignin and carbohydrates
1452		C-H in lignin and carbohydrates
1423	1424	Aromatic skeletal vibration in lignin with C-H
1368	1367	C-H in cellulose and hemicellulose, O-H vibration in phenols
1335	1328	S ring and G ring of lignin
1317	1318	C-H vibration in cellulose
1265	1267	G ring plus C=O stretch[61]
1231	1235	Lignin and cellulose, phenol-ether bonds of lignin[59]

S: 紫丁香基木質素、G: 愈創木基木質素。註: 引自 Ganne-Chédeville, C., Jääskeläinen, A.-S., Froidevaux, J., Hughes, M., & Navi, P. (2012). Natural and artificial ageing of spruce wood as observed by FTIR-ATR and UVRR spectroscopy. *Holzforschung*, 66, 163-170. [60]。



2.6.3 木質素

木質素的主要功能為保護木材免於受到微生物的降解以及與半纖維素交聯以維持細胞壁的結構，木質素是由三種前驅物組成的高分子，前驅物分別為對-羥基苯基木質素 (p-coumaryl alcohol, p-hydroxyphenyl unit, H)、愈創木基木質素 (coniferyl alcohol, guaiacyl unit, G) 和紫丁香基木質素 (sinapyl alcohol, syringyl unit, S)，這些前驅物與自由基 (radicals) 形成各種共振結構，並藉由過氧化物酶 (peroxidases) 和漆酵素 (laccases) 催化進行無規聚合反應 (圖 2-18) [28]。木質素高分子結構形成的第一步是藉由自由基形成二聚物 (dimer)，其中大部分是以 β -O-4 芳基醚鍵 (β -O-4 aryl ether bond) 連結，由於聚合的過程為隨機進行且不具選擇性，使得木質素的結構和組成在不同種類的木材中有所差異；此外，不同的萃取方法中會對木質素造成不同的化學修飾，進而導致結構和官能團有所變化，因此至今仍無法完整地解開天然細胞壁中的木質素結構[28, 65-67]。

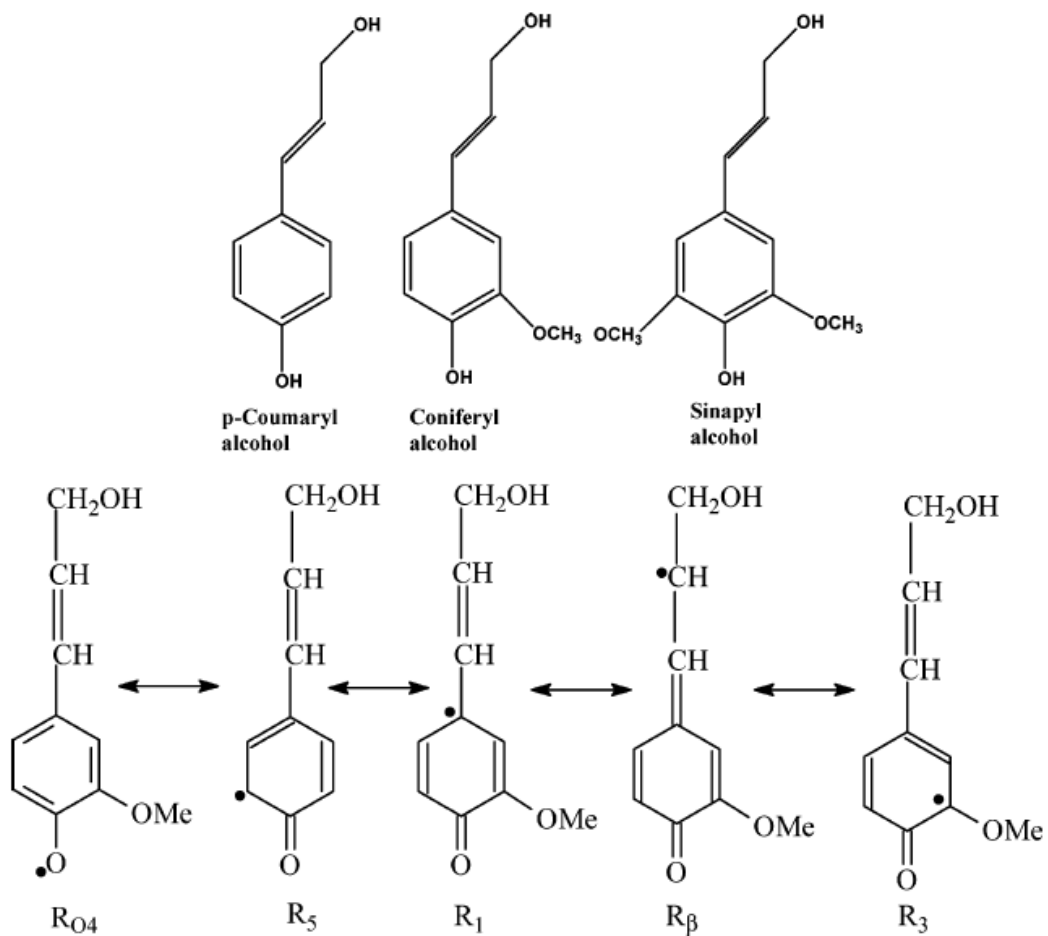


圖 2-18 木質素前驅物以及松柏基自由基的共振雜合結構 (resonance hybrid structures of coniferyl free radicals)

註：引自 Mohan, D., Pittman Jr, C.U., & Steele, P.H., (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy Fuels*, 20, 848-889. [28]。

雖然無法量測天然物中木質素的確切結構，但對於用於形成木質素巨觀結構 (macrostructure) 的鍵結種類及其相對含量則是已有所成果 (圖 2-19、表 2-3) [67]，在硬木和軟木中最豐富的鍵結都是 β -O-4 鍵。除了鍵結的含量有些許不同，這兩種木材之間還存在著一些顯著的差異，首先，軟木中木質素的含量高於硬木；再來是軟木木質素主要由愈創木基木質素組成，而硬木中的愈創木基木質

素和紫丁香基木質素的含量則大致相等，因為愈創木基木質素比起其他單體具備更好的抗微生物降解能力，因此愈創木基木質素的含量差異使得軟木比硬木更耐用 [25]；此外，一些關於脫木質作用（delignification）的過程和機制的研究指出， β -醚鍵（ β -ethers linkages）在鹼性環境中容易斷開，而若單體中含有酚基團（free phenolic groups）， α -醚鍵也容易斷裂[68]。

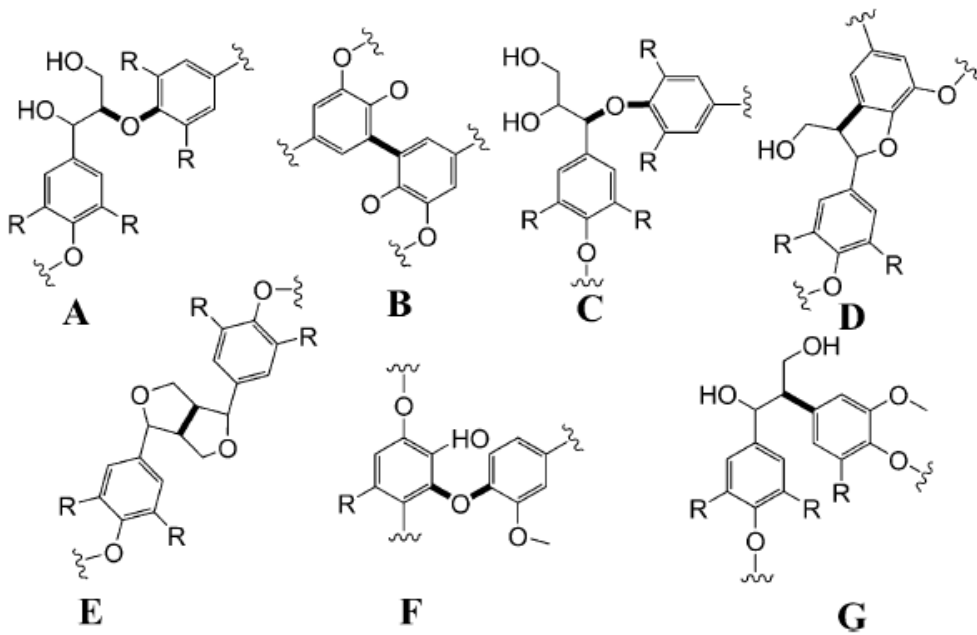


圖 2-19 木質素單元之間常見的鍵結

由木質素單元藉由自由基形成的各種類型的鍵結，(A) β -O-4、(B) 5-5、(C) α -O-4、(D) β -5、(E) β - β 、(F) 4-O-5 以及 (G) β -1，連接兩種單體的鍵結以粗線表示
註：引自 Dorrestijn, E., Laarhoven, L.J., Arends, I.W., & Mulder, P. (2000). The occurrence and reactivity of phenoxy linkages in lignin and low rank coal. *J Anal Appl Pyrolysis*, 54, 153-192. [67]。

表 2-3 軟木和硬木木質素結構中主要鍵結的含量

Linkage type	Softwood (spruce) %	Hardwood (birch) %
--------------	-----------------------	----------------------



β -O-4 aryl ether	46	60
α -O-4 aryl ether	7	7
4-O-5 diary ether	4	7
β -5 phenylcoumaran	11	6
5-5 biphenyl	10	5
β -1- (1,2-diarylpropane)	7	7
β - β - (resinol)	2	3
others	13	5

註：引自 Dorrestijn, E., Laarhoven, L.J., Arends, I.W., & Mulder, P. (2000). The occurrence and reactivity of phenoxy linkages in lignin and low rank coal. *J Anal Appl Pyrolysis*, 54, 153-192. [67]。

透過光譜技術可以很好地量測木質素單元的性質和其相對含量，因為木質素產生的一些特徵信號不會和纖維素以及半纖維素有所重疊。在 ^{13}C CPMAS NMR 中，木質素信號主要分佈在 110 至 155 ppm 內，此範圍為芳香烴上碳 (aromatic carbon) 的訊號，另外在 56 ppm 有一由甲氧基的碳 (methoxyl carbon) 產生的特徵峰 (圖 2-12、表 2-1)，透過計算不同木質素特徵信號的比例，可以對各種木質素單元的含量進行半定量分析 [30, 47, 48, 56]。藉由 ATR-FTIR (圖 2-17、表 2-2)，可以在 3695 至 2782cm^{-1} 和 1800 至 780cm^{-1} 的範圍內觀察到幾個木質素的特徵峰，通過分別計算 1368cm^{-1} 和 1231cm^{-1} 附近的特徵峰強度，可以觀察甲氧基 (methoxyl group) 和酚醚鍵 (phenol-ether) 的含量變化 [21, 59, 61]；另外，愈創木基木質素在 1266 - 1270cm^{-1} 範圍內具有獨特的特徵峰 [61]。

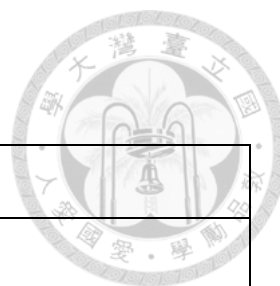
第三章 實驗材料及方法



3.1 實驗材料

3.1.1 實驗設備

實驗名稱	實驗儀器
核磁共振儀	Bruker Avance III 14.1 T solid-state NMR spectrometer
X-射線繞射分析	國家同步輻射研究中心 (National Synchrotron Radiation Research Center, NSRRC) BL01C2 光束線
電感耦合等離子體質譜法	Agilent 7700x ICP-MS (Santa Clara, CA)
衰減全反射-傅里葉轉換紅外光譜	Perkin Elmer Spectrum Two FT-IR spectrometer (Waltham, MA)、PIKE Technologies ATR accessory (ZnSe 晶體) (Fitchburg, WI)
木頭照片	24.3-megapixel Sony alpha ILCE-7 相機、Takumar SMC 50mm F1.4 lens (Ricoh) 鏡頭
處理木材樣品的刀具	日本 OLFA



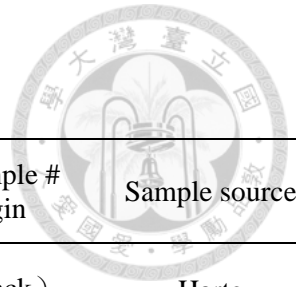
3.1.2 藥品耗材

名稱	公司廠牌
Ca (OH) ₂	VE TEC
KAl (SO ₄) ₂	J.T.Baker
K ₂ CO ₃	J.T.Baker
KOH	Sigma-Aldrich
NaCl	Bio Basic
Pierce spin cups , cellulose acetate filter	Thermo
0.22 μm Steriflip-GP filter	Millipore

3.1.3 木材樣品

下表(表 3-1、表 3-2)所列的木片樣品是由奇美博物館、Rene Morel、Guy Rabut、David Hume、John Harte、Melvin Goldsmith、焦中興以及李柏蒼慷慨提供的；古董歐洲小提琴是向 Mathias Renner 購買的；中國古董古琴(7 弦古箏)的木材由 Kin Woon Tong 博士提供，取自仍可演奏的古琴；現代杉木 (Chinese fir) 由 Dan Lu 提供。由於收到的克里蒙納木材樣品大小及重量有限，重量分布約 30-300 毫克不等，重量較少的樣品無法進行每一種分析量測，但較多的樣品會多次量測以檢查其再現性 (reproducibility)。克里蒙納樣品是取自修復過程從樂器中移除的木片，故沒有造成多餘的損壞，克里蒙納樣品和現代木材相比，由於木質素的自然氧化，其顏色外觀都略為偏黃 (圖 3-1、圖 3-2)。

表 3-1 古老樂器的木材樣品及簡稱



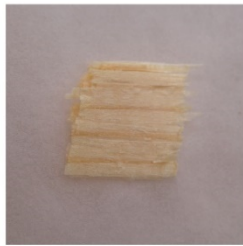
Instrument	Assigned origin	Spruce sample # and origin	Maple sample # and origin	Sample source
viola, c. 1619	Nicolo Amati	SC1 (top plate)	MC1 (back)	Harte
cello, c. 1701	Antonio Stradivari	SC2 (top plate)		Rabut
cello, c. 1707	Antonio Stradivari		MC2	Rabut
violin, c. 1709	Antonio Stradivari	SC3 (top plate)		Rabut
violin, c. 1717	Antonio Stradivari		MC3 (back, near lower edge)	Morel
cello, c. 1720	Antonio Stradivari	SC4 (top plate)		Rabut
violin, c. 1725	Antonio Stradivari		MC4 (original neck, heel region)	Chimei Museum
violin, c. 1730	Antonio Stradivari	SC5 (top plate)		Rabut
cello, c. 1731	Antonio Stradivari		MC5 (back)	Morel
violin, c. 1740	Guarneri del Gesù	SC6 (top plate)		Rabut
violin, c. 1741	Guarneri del Gesù		MC6 (back, center region)	Morel
quinton-violin, c. 1750	French	SA1 (top, chin- rest area)	MA1 (back, shoulder-rest area)	Renner
violin, c. 1780	French	SA2 (top, chin- rest area)	MA2 (back, shoulder-rest area)	Renner
violin, c. 1790	English	SA3 (top, chin- rest area)	MA3 (back, shoulder-rest area)	Renner
neck heel, c. 1800	Italian		MA4 (heel extension repair on MC4)	Chimei Museum
violin, c. 1850	German	SA4 (top, chin- rest area)	MA5 (back, shoulder-rest area)	Renner

表 3-2 古建築及當代的製琴級木材

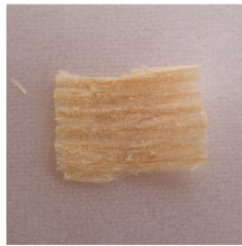
Wood Sample	Assigned origin	Spruce sample #	Maple sample #	Sample source
Modern spruce #1	European tonewood	SM1		Chiao
Modern spruce #2	European tonewood	SM2		Chiao
Modern spruce #3	European tonewood	SM3		Chiao
Modern spruce #4	European tonewood	SM4		Lee
Modern spruce #5	European tonewood	SM5		Lee
Old building spruce #1	European, c. 1704	SO1		Goldsmith
Old building spruce #2	European, c. 1708	SO2		Goldsmith
Old building spruce #3	European, c. 1719	SO3		Goldsmith
Modern maple #1	European tonewood		MM1	Chiao
Modern maple #2	European tonewood		MM2	Chiao
Modern maple #3	European tonewood		MM3	Chiao
Modern maple #4	European tonewood		MM4	Lee
Modern maple #5	European tonewood		MM5	Lee
Modern maple #6	European tonewood		MM6	Lee
Modern maple #7	European tonewood		MM7	Lee



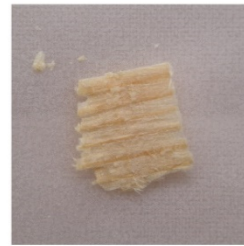
Modern spruce



Modern SM1



Modern SM3



Modern SM5

Old spruce



Building SO1



Building SO2

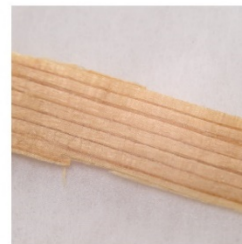


Building SO3

Cremonese spruce



Aamti SC1



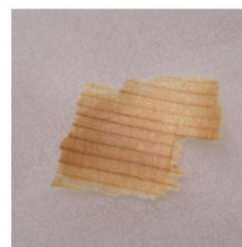
Stradivari SC2



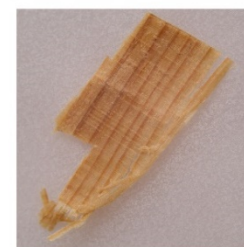
Stradivari SC3



Stradivari SC4



Stradivari SC5



Guarneri SC6

圖 3-1 克里蒙納和現代雲杉樣品的照片

在修理過程中移除的克里蒙納木材與現代木材相比僅略微變黃，舊建築雲杉從外觀判斷上保存良好可用於製作樂器。



modern maple



modern #1



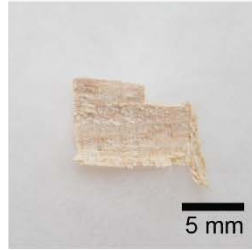
modern #2



modern #3



modern #4



modern #5

historical maple



AS cello 1707



AS cello 1731



AS violin 1717



AS neck, 1725

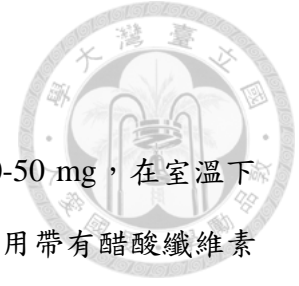


DG violin 1741



neck extension
c. 1800

圖 3-2 克里蒙納和現代楓木樣品的照片



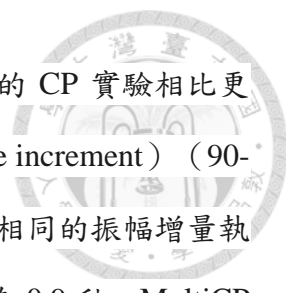
3.1.4 人為處理木材樣品

將木材樣品 (SM5、MM1) 切成薄片，每次的樣品量為 30-50 mg，在室溫下放置於通風櫥浸泡在處理的溶液中多天，溶液量為 50 mL，過後用帶有醋酸纖維素濾膜 (cellulose acetate filter) 的過濾杯 (spin cups, Thermo, Waltham, MA) 以去離子水沖洗樣品三次後儲存在乾燥箱 (儲存的相對濕度約為 40%)。處理溶液包含 KOH 溶液、Ca (OH)₂ 溶液、橡木灰水溶液 (Chirori, Osaka, Japan)、5% NaCl 溶液、1% KAl (SO₄)₂ 溶液和 2% K₂CO₃ 溶液，其中除了 NaCl 溶液是泡一天、KAl (SO₄)₂ 溶液泡十五天，其餘的溶液樣品都是在其中泡置三天；電感耦合等離子體質譜法量測的橡木灰樣品過濾方法如下：將橡木灰溶解在水中並通過濾紙過濾後再以 0.22 μm 濾膜 (0.22 μm Steriflip-GP filter, Millipore, Burlington, MA) 過濾；加熱處理木材是將片狀木材樣品於 200°C 下加熱三小時後儲存於乾燥箱所製備；光氧化處理木材則是將片狀木材樣品置於仿太陽光波長及照度的氙燈 (功率 140 W) 下以波長中心為 500nm 的光照射一天後放置於乾燥箱儲存。

3.2 實驗方法

3.2.1 固態核磁共振儀

固態核磁共振的實驗均在配備有 4 mm 雙共振魔角旋轉探頭 (double-resonance MAS probe head) 的 wide-bore 14.1-T Bruker Avance III 光譜儀上進行。¹H、¹³C 和 ²⁷Al 的拉莫頻率 (Larmor frequencies) 分別為 600.21MHz, 150.94MHz 和 156.40MHz, 旋轉頻率控制在 12kHz。Multiple cross-polarization (MultiCP) MAS 量測中，¹³C 和 ¹H 的 π/2 脈衝長度 (pulse lengths) 分別為 4 和 3.57 μs, 質子去耦場 (decoupling field) 強度為 $\gamma B_1/2\pi = 75\text{kHz}$, ¹³C 定量光譜使用 Johnson 和 Schmidt-Rohr 的



MultiCP 激發方法測量[49]，其定量結果和傳統的固定接觸時間的 CP 實驗相比更為精準，總共有 9 個 CP 區塊以 1 ms 和 RF 振幅增量 (amplitude increment) (90-100 %) 下進行量測，但收集訊號前的最後一個 CP 以 0.8 ms、相同的振幅增量執行，每一次循環的延遲時間為 2 秒，再極化時間 t_z 的持續時間為 0.9 秒。MultiCP 激發後，應用兩個轉子週期的 Hahn echo 以做 dead-time-free signal 的量測。 ^{27}Al MAS NMR 光譜以單脈衝序列(single-pulse sequence)量測，central transition selective $\pi/4$ 脈衝為 0.8 μs ，每次循環延遲時間為 0.5 s。

3.2.2 X-射線繞射分析

實驗在國家同步輻射研究中心(台灣新竹)的 BL01C2 光束線上進行，其中儲存環 (storage ring) 的能量為 1.5 GeV、電流為 360 mA 左右。單片木材樣品以 3M Magic Tape 固定置於樣品台上，設置兩對狹縫 (slits) 和一個準直器 (collimator) 以提供尺寸為 0.1×0.1 mm (H×V) 的準直光束對準樣品，入射 X 光的波長為 1.0332 $\times 10^{-10}$ (12keV)，由 5-T 超導波長變換器 (Superconducting Wavelength Shifter) 和 Si (111) 三角形晶體單色器 (monochromator) 而來，用 Mar345 成像板偵檢器 (Mar345 imaging plate area detector) 收集信號，訊號蒐集時間為 30 秒，並根據 CeO_2 (NIST SRM 674b) 標準品的訊號校準繞射角，然後使用 GSAS II 軟件 (Argonne National Laboratory) 以扇形積分獲得一維粉末繞射圖，之後將數據導出到 Origin2015 軟件以進行基線校正 (baseline correction) 和平滑 (smoothing)。以謝樂方程式： $L=K\lambda/B \cos\theta$ 估算結晶性的區域大小 (L)，其中 K 是謝樂常數，纖維素微晶常數約為 0.94、 λ 是入射 X 射線 (nm)、B 是出現在 2θ 繞射峰的半高寬 (弧度)、 θ 為布拉格繞射角。



3.2.3 電感耦合等離子體質譜法

以刀具切碎約 10 mg 到 20 mg 的木材樣品，於全氟烷氧基烷烴的 10 mL 小瓶 (perfluoroalkoxy alkane vial) 中以 3 mL 70 % (wt / wt) HNO₃ (ultrapure reagent grade, Baker, Waltham, MA) 處理，該小瓶在反應前預先以 30 % (wt / wt) HNO₃ 清洗，將反應過後的混合物用 0.5 % HNO₃ 稀釋，並經由 Agilent 7700x ICP-MS (Santa Clara, CA) 分析。製作校準曲線的標準溶液是藉由在 0.5 % HNO₃ 中稀釋各種元素的高純度標準品 (1,000mg / L) 來製備，ICP-MS 儀器的射頻 (radio frequency, RF) 功率為 1.5 千瓦並在 reaction mode (He 流速為 4.0 mL min⁻¹) 下運行，電漿/輔助/載體/補充氣體 (plasma/auxiliary/carrier/makeup) 流速為 15 / 0.9 / 1.0 / 0.1 L min⁻¹。定量數據基於 m/z : 11 (B)、23 (Na)、24 (Mg)、27 (Al)、28 (Si)、31 (P)、34 (S)、35 (Cl)、K (39)、42 (Ca)、47 (Ti)、53 (Cr)、55 (Mn)、57 (Fe)、60 (Ni)、Cu (65)、Zn (66)、75 (As)、82 (Se)、88 (Sr)、90 (Zr)、111 (Cd)、118 (Sn)、121 (Sb)、Ba (137)、Hg (202) 和 Pb (208) 的信號強度而來，訊號累積時間為 0.3 s 並三重複取其平均。每批樣品的準確度以標準參考材料 1575A (Standard Reference Material 1575A, trace elements in pine needles; National Institute of Standards and Technology) 的量測結果與其成分含量參考值進行比較來驗證[69]。

3.2.4 衰減全反射-傅里葉轉換紅外光譜

衰減全反射-傅里葉轉換紅外光譜以 Perkin Elmer Spectrum Two FT-IR 光譜儀 (Waltham, MA) 和配置 ZnSe 晶體的 PIKE Technologies ATR 附件 (Fitchburg, WI) 量測。小片的木材樣品在吸收度模式 (absorption mode) 下用以下參數進行測量：波數 (wavenumber) 範圍為 650-4000 cm⁻¹、解析度為 4 cm⁻¹、每張光譜掃描疊加 32 次，每個樣品量測六張光譜並通過 OPUS 7.5 軟件 (Bruker, Billerica, MA)

在 1187 至 1810 cm^{-1} 的波數範圍內進行 vector normalization 後平均。vector normalization 的計算方法如下：先計算所選波數範圍的平均強度，並從光譜中減去該平均值使平均值位於光譜中央，隨後計算範圍內強度平方相加的值並開根號，藉由除以此值對光譜做比例縮放使選取波數範圍內的向量範數(vector norm)等於 1，此方法常用於正規化 (normalize) 不同厚度樣品的量測結果[70, 71]。

3.2.5 統計分析

透過主成分分析 (principal component analysis, PCA) 分析雲杉和楓木樣品的元素分佈，PCA 用於顯示樣品間的相似性，用於分析的元素包括 Al、B、Ba、Ca、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、P 和 Zn，使用的軟體為 Origin 2016 (OriginLab, Northampton, MA)，選用相關矩陣 (correlation matrix) 計算主成分分析。



第四章 實驗結果及討論

4.1 克里蒙納名琴中的半纖維素含量變化

為了觀察名琴中的聚合物含量及性質是否有所改變，我們量測了克里蒙納雲杉和楓木的 ^{13}C 固態核磁共振光譜並和現代木材相比，結果顯示了木材老化時產生的變化，且硬木和軟木的老化結果有所不同（圖 4-1、圖 4-2），在雲杉中多把的克里蒙納名琴和現代樣品相比都幾乎沒有半纖維素降解的跡象，而楓木卻有明顯的減少：在 63 ppm 屬於非晶質醣類的 C-6 以及 75 ppm 來自於醣類的 C-2、C-3 和 C-5 的特徵峰強度降低；另外因半纖維素中發生的去乙酰化（deacetylation）作用而使 22 ppm、173 ppm 源自醣基的訊號有所下降；半纖維素降解的現象同樣可以在 ATR-FTIR 光譜中觀察到，克里蒙納名琴雲杉及楓木的光譜（圖 4-3、圖 4-4）在 1740 cm^{-1} 的特徵峰訊號較低，其原因同樣為半纖維素中發生的去乙酰化作用[1]。

在 Nagyvary 以及本實驗室李國乾的研究中可觀察到類似的結果，2006 年 Nagyvary 發表的研究中發現瓜奈里及史特拉底瓦里小提琴的楓木樣品在上述 ssNMR 及 ATR-FTIR 光譜中乙酰基的特徵峰強度皆有明顯的下降，但史特拉底瓦里的大提琴的差異則較為不明顯且和相近時期的歐洲提琴樣品及熱處理（水煮、烘烤）的現代楓木更為類似，他因而推論此差異主要來自化學處理，部份源自於自然老化[1]；在李國乾的研究中則比較了克里蒙納名琴楓木及 1800 年左右由後世不知名的義大利製琴師裝上史特拉瓦里琴頸（MC4）用於延伸琴頸長度的楓木（MA4）並發現兩者的 ssNMR 光譜並無顯著的差異，由於 MA4 自裝上後便與 MC4 處於相同的保存環境及自然老化過程，但在光譜結果上相當類似，並且在以 multiCP 量測的 ssNMR 光譜中亦呈現相同的結果，故李國乾推論木材的自然老化才是半纖維素降解的主要原因[29]。

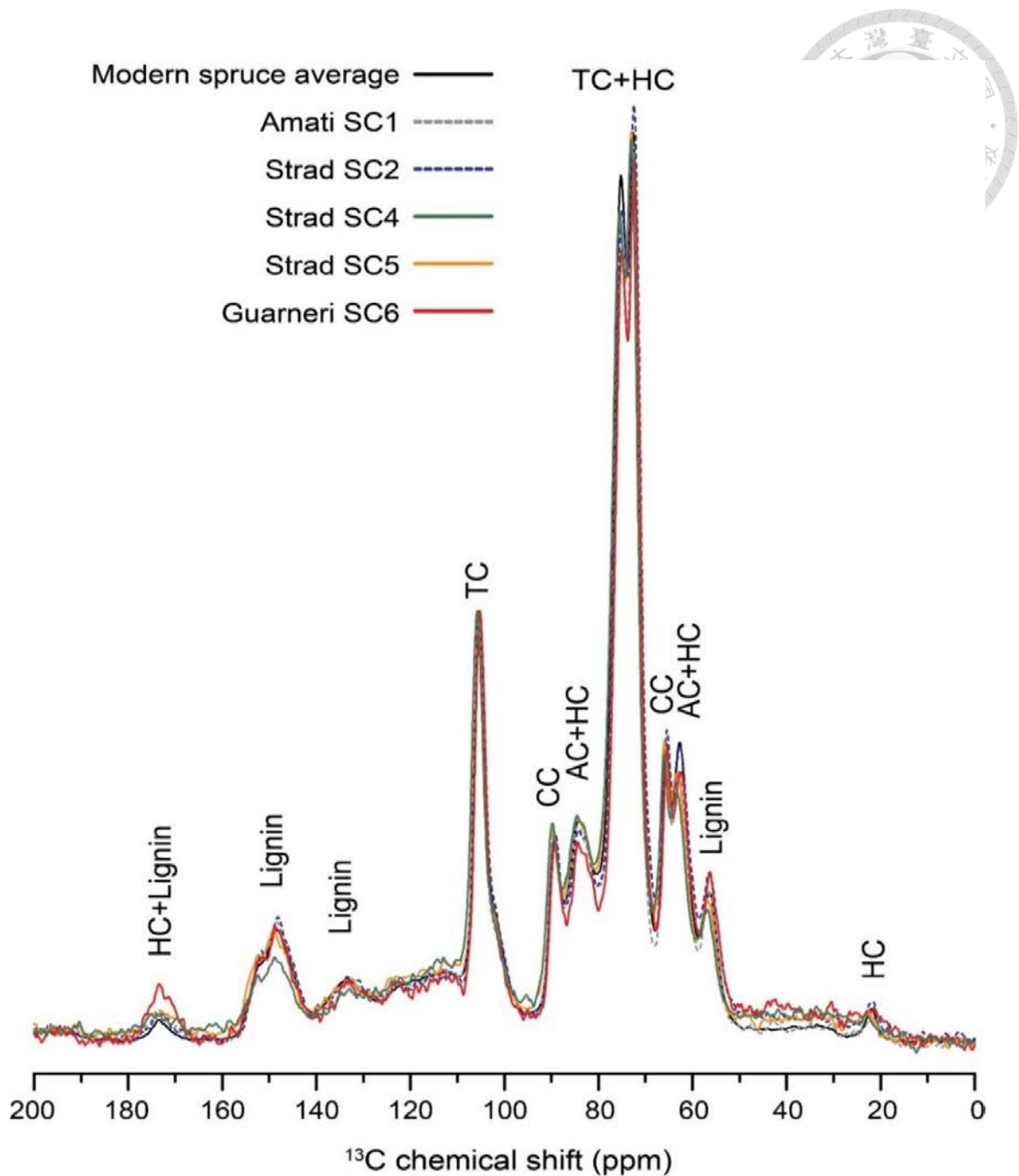


圖 4-1 克里蒙納名琴及現代雲杉的 multiCP NMR 光譜

TC (total cellulose) 代表總纖維素、CC (crystalline cellulose) 為結晶狀纖維素、AC (amorphous cellulose) 為非晶質纖維素、HC 為半纖維素；以 105 ppm 特徵峰的強度做正規化；Modern spruce average 為現代製琴用雲杉#1、3、5 (SM1、SM3、SM5) 的平均光譜。

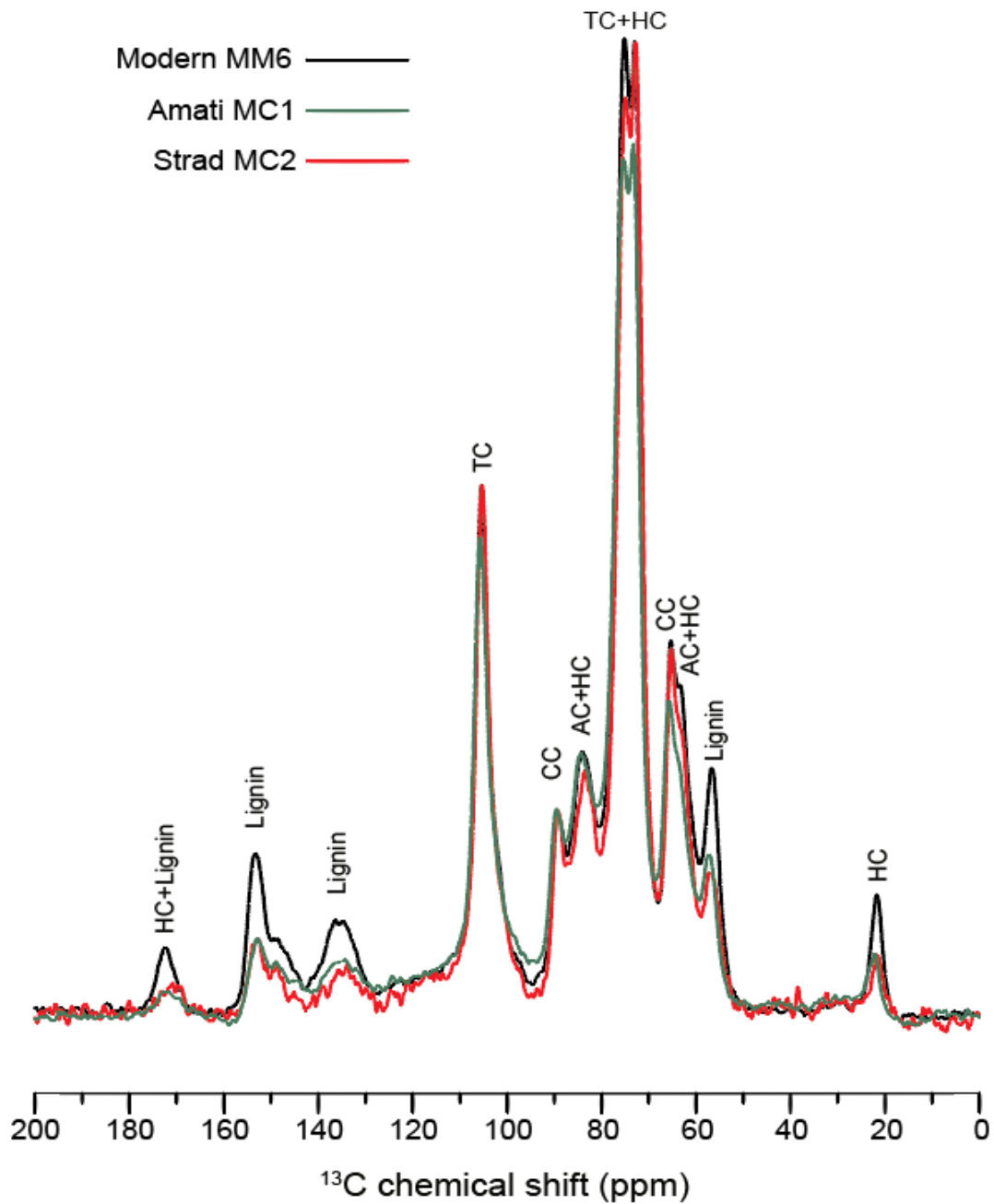


圖 4-2 克里蒙納名琴及現代楓木的 multiCP NMR 光譜

MC2 以 105 ppm 強度做正規化；MC1 因 105 ppm 的特徵峰較寬，故以 105 ppm 特徵峰強度正規化後整體訊號再乘上 0.9。

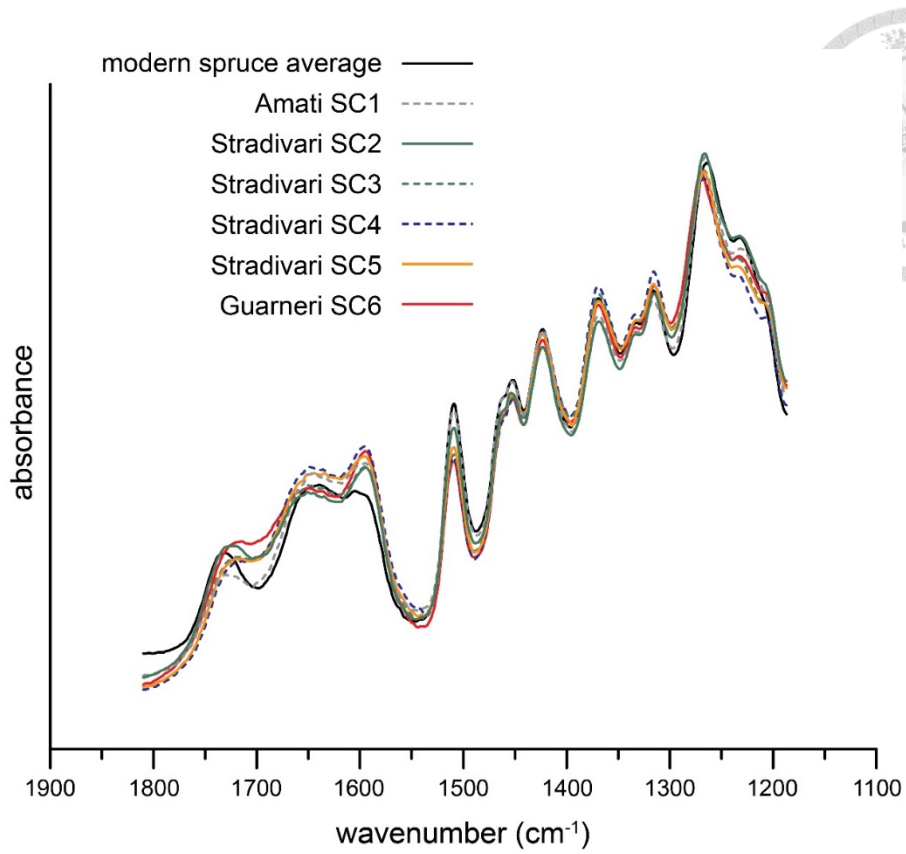


圖 4-3 克里蒙納名琴及現代雲杉的 ATR-FTIR 光譜

Modern spruce average 為現代製琴用雲杉#1~5 (SM1~SM5) 的平均光譜

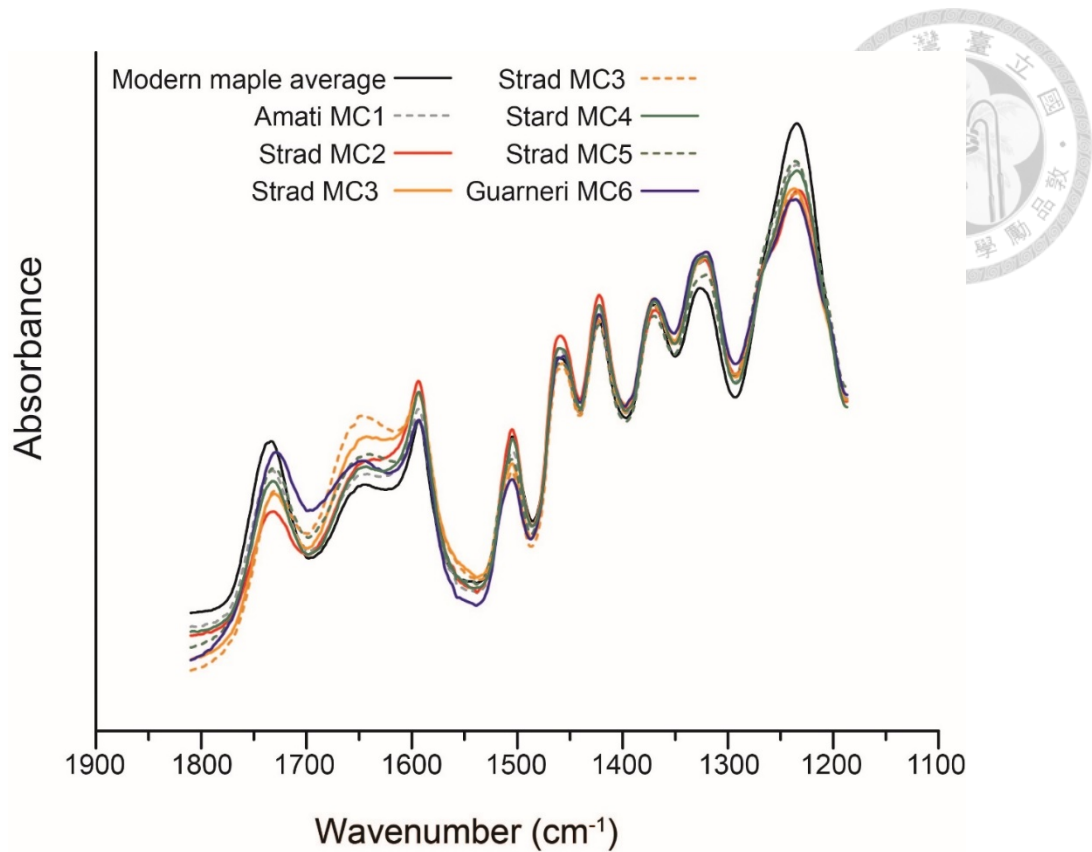


圖 4-4 克里蒙納名琴及現代楓木的 ATR-FTIR 光譜

Modern maple average 為現代製琴用楓木#1、3、5 (MM1、MM3、MM5) 的平均光譜

於此研究中，我們認為不論在雲杉或楓木發生去乙酰化的其中一個原因為木材的自然老化，在古建築及現代雲杉的 ATR-FTIR 光譜 (圖 S-24) 中可發現該特徵峰訊號強度有所下降；另外在老化了超過 1000 年的中國古琴杉木的光譜中 (圖 4-5) 此訊號幾乎完全消失；但與此同時也不能完全排除來自於化學處理的可能性，因為在我們的 ICP-MS 及 PCA 的結果中可發現，在史特拉底瓦里所製作的名琴中，Cl、K 和 Na 的含量普遍偏高 (圖 4-10、圖 4-11、表 S-1、表 S-3)，這可能說明了史特拉底瓦里於製琴的過程中將木材浸泡於含有 KOH 的溶液中，而木材處理的相關文獻中亦有提到木材以鹼性溶液 (KOH、NaOH 溶液) 處理可達到去乙酰化的

效果[72-74]，故光譜中去乙酰化的結果可能部分來自於製琴師人為的化學處理，但由於木材本身為非均勻的樣品，同時亦無法確定整塊木材在浸泡後的結果是否均勻，因此對於鹼性溶液處理所造成的去乙酰化程度較難以確定。另外，硬木和軟木之間半纖維素降解程度的差異可能來自於兩者木質素、半纖維素組成的差異，從現代楓木及雲杉的平均 ATR-FTIR 光譜(圖 4-6)中 1740 cm^{-1} 特徵峰的強度可發現在楓木的乙酰基含量較雲杉高，此差異導致楓木在老化過程中釋放出更多的乙酸[75]，進而催化了半纖維素的水解[76]。

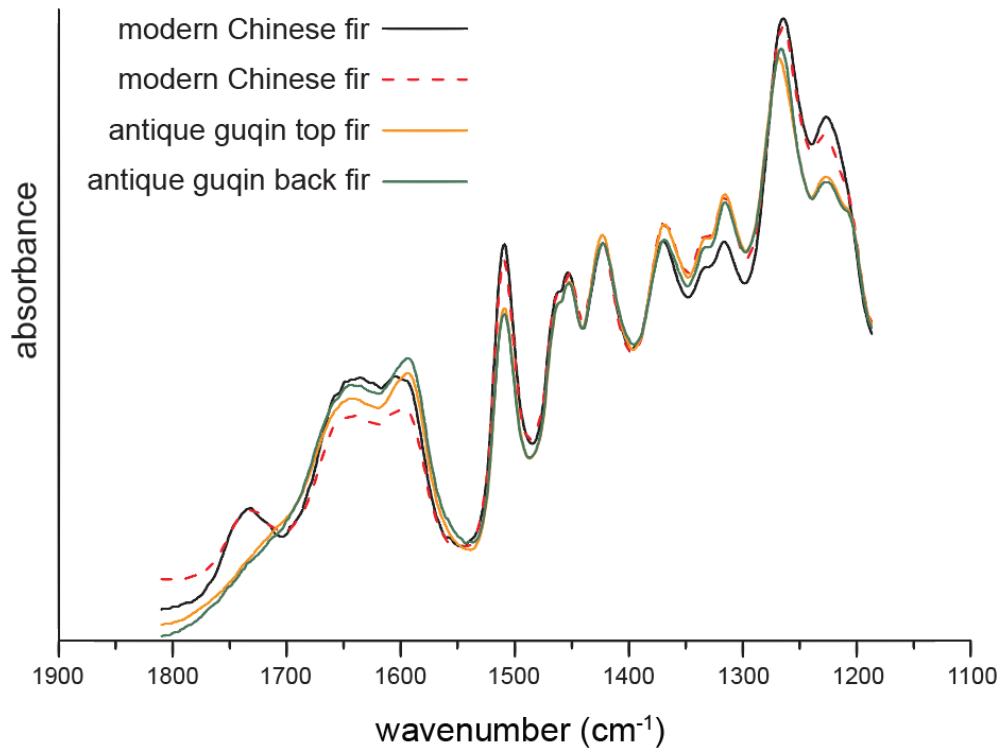


圖 4-5 現代及中國古琴杉木的 ATR-FTIR 光譜

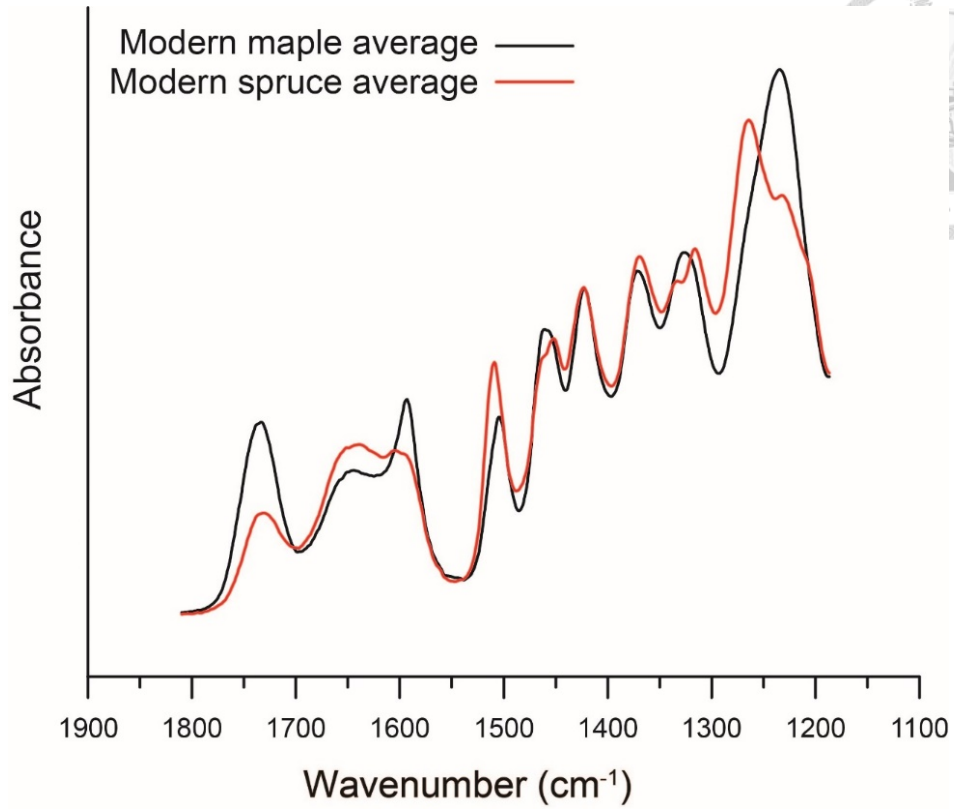


圖 4-6 現代楓木及雲杉的平均 ATR-FTIR 光譜

Modern spruce average 為現代製琴用雲杉#1~5 (SM1~SM5) 的平均光譜；Modern maple average 為現代製琴用楓木#1、3、5 (MM1、MM3、MM5) 的平均光譜



4.2 克里蒙納雲杉中的纖維素結晶性保持完整

由於結晶性的纖維素為支撐木材整體結構中最为重要的組成，若其有所變化則會對名琴的聲學特性產生影響，為了確認名琴木材細胞壁的結構是否發生改變，我們量測並分析了 multiCP NMR 及 X-射線繞射的結果。在 multiCP NMR 中，利用 89 ppm 以及 105 ppm 分別源自於結晶性纖維素的 C4 和纖維素的 C1 特徵峰的強度比，可用來比較樣品間的纖維素結晶性差異，由圖 4-1 可觀察到克里蒙納名琴雲杉與現代雲杉相比並無明顯的變化，為了進一步確認其結果，我們分析了 X-射線繞射的結果，經由標準品校正、扇形積分及基線校正後發現由謝樂方程式所推得的纖維素微晶不論是長度（(004) 的繞射訊號）或寬度（(200) 的繞射訊號）在克里蒙納名琴和現代雲杉之間並無顯著的差異（圖 4-7、表 4-1）；除此之外，在(200)、(004) 兩者的晶格面距上亦無明顯變化，(004) X 光繞射峰（圖 4-9）中的散射角度（ 2θ ）差異可能來自於儀器或校正上的些微誤差。在本實驗室李國乾的研究中，針對了克里蒙納名琴楓木和現代楓木的 ^{13}C CPMAS NMR 及 X-射線繞射的結果作比較[29, 77]，當時發現兩者的纖維素微晶尺寸及晶格面距皆無顯著的差異，並由此推測歷經三百年後名琴楓木的結晶性纖維素仍然保持穩定。結合此次的研究成果，我們可推論結晶性纖維素的結構性質無論在名琴的硬木及軟木上和現代木材相比皆沒有明顯的損傷及變化。

有趣的是，取自 18 世紀早期歐洲古建築物的三塊雲杉（SO1、SO2、SO3）中，雖然在（200）繞射峰無明顯的變化（圖 4-8），並且在（200）、（004）的 2θ 及晶格面距上和現代雲杉維持一致，但 SO1、SO3 在（004）的繞射峰強度較弱且有較寬的半高寬，從這兩個樣品的二維繞射圖譜（圖 S-8、圖 S-9、圖 S-12）中可明顯看出其（004）的訊號和現代雲杉或克里蒙納名琴相比強度較弱，以謝樂方程式算出的微晶長度亦較其他樣品短（圖 4-9），推測可能是由於長期的負重和自然風化

導致其部分纖維素從結晶狀轉變為非晶質而使其長度變短，雖然在纖維素微晶寬度及晶格面距上無顯著變化，但這兩個樣品在(004)的訊號分布上亦不若其他樣品為一明顯的短弧而較為類似平均分佈成圓形，另外在(200)的訊號分布上也較寬且不對稱，由此可推測長期負重或許也使得結晶性纖維素的分布方向變得更不一致，所幸克里蒙納名琴的雲杉並沒有因為三個世紀的演奏、自然老化及氧化而產生類似的結構變化。

表 4-1 名琴、歷史建築和現代雲杉的廣角 X 射線散射數據

	(200)				(004)			
	2 θ	FWHM	domain size (nm)	d (nm)	2 θ	FWHM	domain size (nm)	d (nm)
Modern SM1	14.935	1.702	3.297	0.397	23.022	0.184	30.864	0.259
Modern SM2	14.917	1.739	3.228	0.398	23.022	0.166	34.293	0.259
Modern SM3	15.018	1.619	3.466	0.395	23.040	0.166	34.294	0.259
Modern SM4	15.036	1.610	3.486	0.395	23.013	0.156	36.309	0.259
Modern SM5	15.055	1.757	3.194	0.394	23.077	0.156	36.314	0.258
Building SO1-1	15.018	1.766	3.178	0.395	23.013	0.306	18.558	0.259
Building SO1-2	14.954	1.923	2.919	0.397	23.050	0.322	17.637	0.259
Building SO2-1	15.027	1.739	3.228	0.395	22.985	0.138	41.149	0.259
Building SO2-2	15.018	1.766	3.178	0.395	23.031	0.156	36.311	0.259
Building SO3	15.009	1.840	3.050	0.396	23.050	0.561	10.120	0.259
Amati SC1	15.202	1.757	3.195	0.391	23.197	0.156	36.321	0.257
Stradivari SC2	15.046	1.619	3.467	0.395	23.022	0.156	36.310	0.259
Stradivari SC3	14.917	1.720	3.262	0.398	23.004	0.147	38.578	0.259
Stradivari SC4	15.018	1.684	3.334	0.395	23.040	0.156	36.311	0.259

Stradivari SC5	15.009	1.610	3.486	0.396	23.050	0.138	41.153	0.259
Guarneri SC6	15.073	1.711	3.280	0.394	23.022	0.175	32.488	0.259

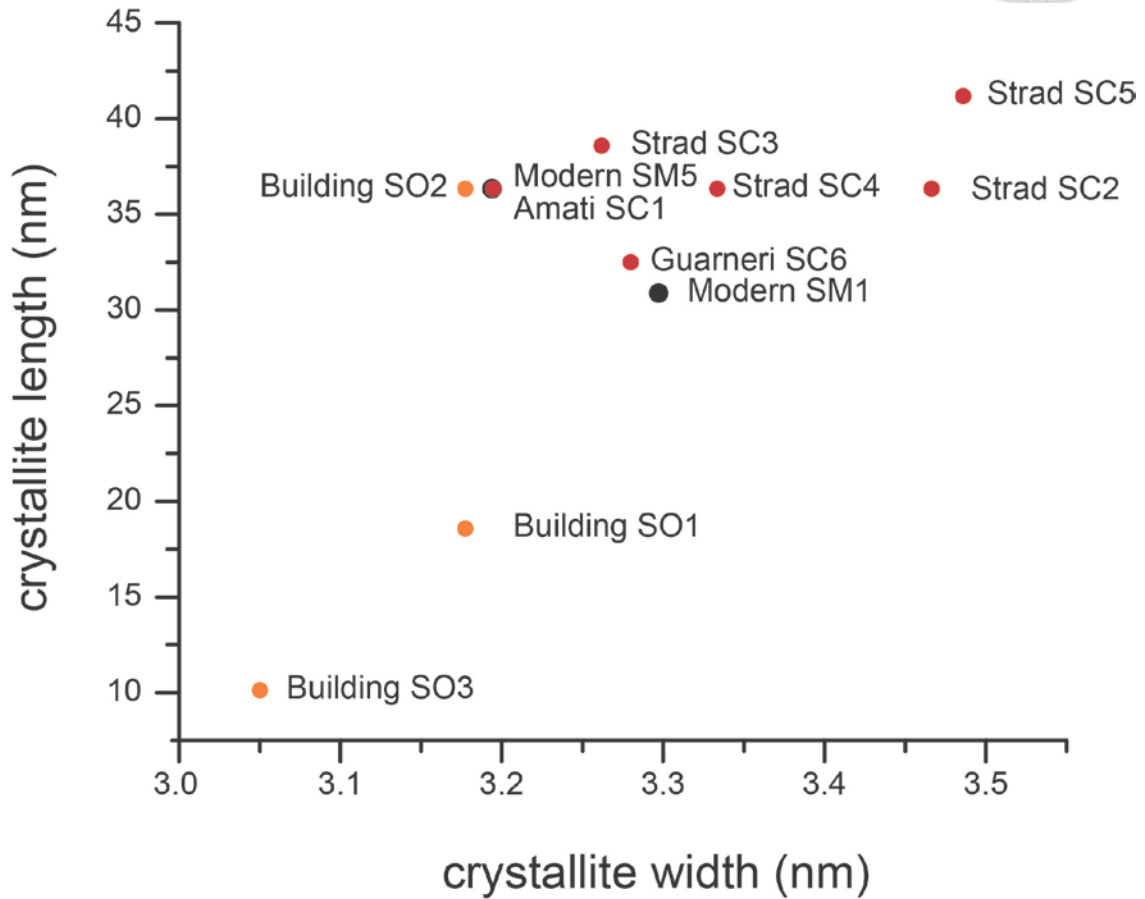
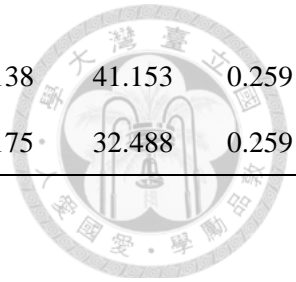


圖 4-7 名琴、歷史建築和現代雲杉的結晶相區域大小分布

備註：SO1 為 SO1-1 的數據、SO2 為 SO2-2 的數據

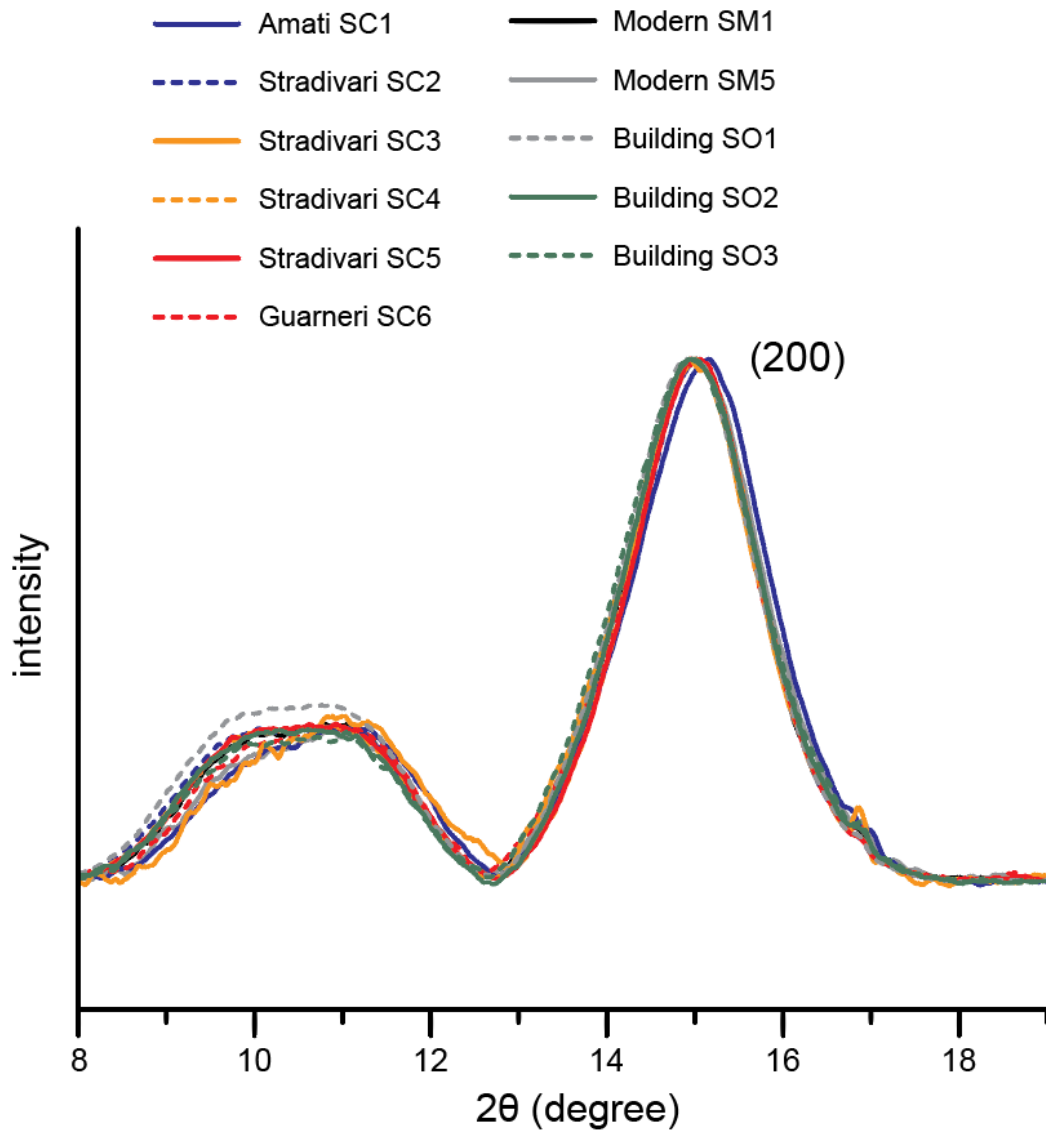


圖 4-8 名琴、歷史建築和現代雲杉的 (200) X 光繞射峰

備註：SO1 為 SO1-1 的數據、SO2 為 SO2-2 的數據

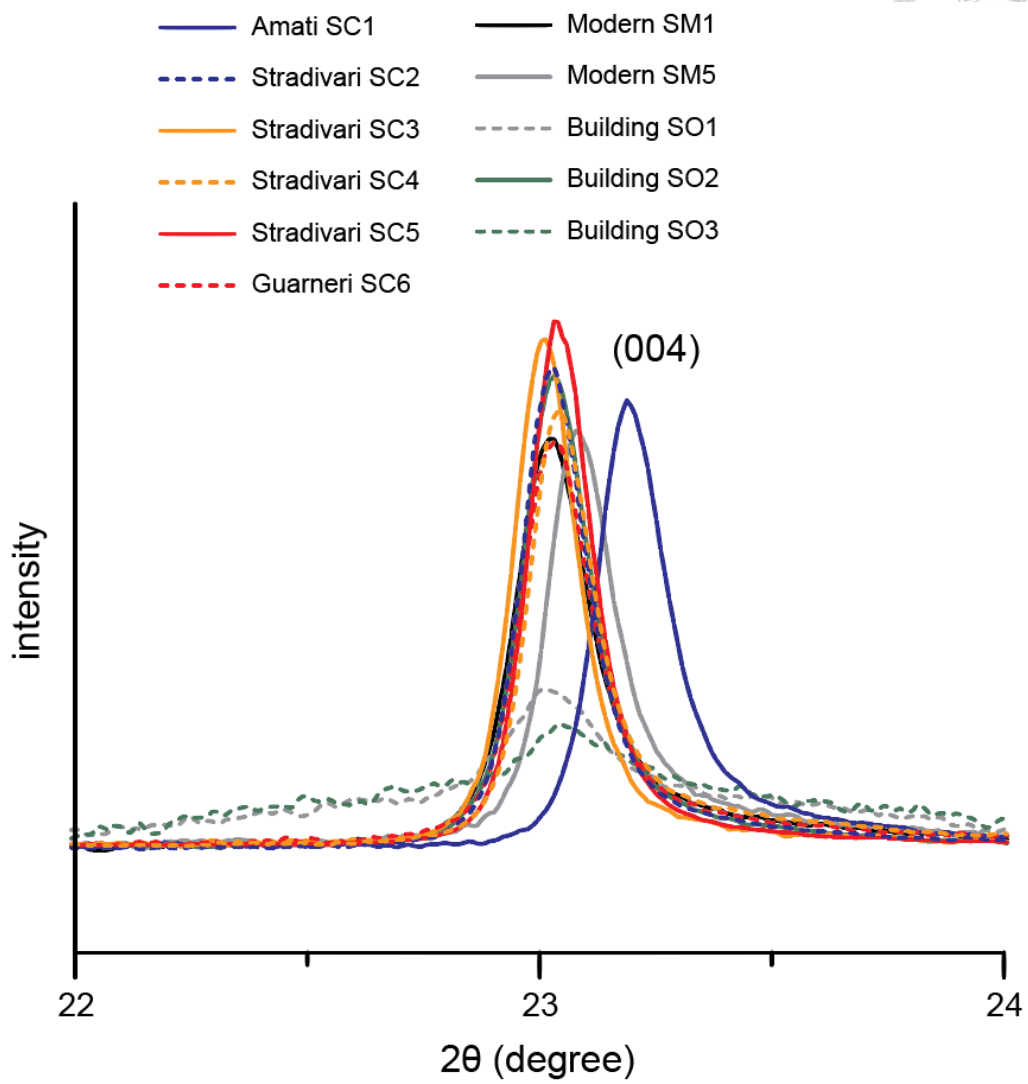


圖 4-9 名琴、歷史建築和現代雲杉的 (004) X 光繞射峰

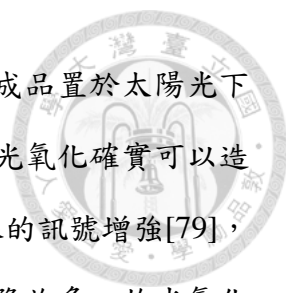
備註：SO1 為 SO1-1 的數據、SO2 為 SO2-2 的數據



4.3 克里蒙納名琴樣品中的聚合物氧化

首先，從雲杉的 multiCPNMR 光譜（圖 4-1）中可發現，所有克里蒙納名琴與現代雲杉相比，只有瓜奈里雲杉在 175 ppm 特徵峰的強度有明顯上升，其餘名琴的訊號強度則僅有些微略高於現代樣品，此訊號文獻多指出來自於半纖維素乙醯基中羰基的碳[30]，理論上此特徵峰訊號應隨著自然老化造成的半纖維素降解而降低，該現象在楓木的 multiCPNMR 光譜（圖 4-2）中可較為明顯地觀察到。於李國乾的研究中，其發現史特拉底瓦里的小提琴及大提琴的楓木於 175 ppm 的訊號減弱的程度亦不明顯，甚至在其中一個史特拉底瓦里小提琴樣品（MC4）的強度高過現代楓木[29]；而在 Nagyvary 的研究中，他發現到不論在瓜奈里及史特拉底瓦里的楓木中該訊號皆有下降的趨勢，並認為此結果來自於化學處理或自然老化所造成的半纖維素降解[1]。我們推測 175 ppm 特徵峰強度上升的現象來自於木材中的氧化導致羰基含量增加而彌補了因半纖維素降解而損失的訊號，而和雲杉相比楓木下降的較多可能來自於硬木的半纖維素降解程度較為嚴重及氧化程度的差異；楓木的量測結果和李國乾及 Nagyvary 的差異可能來自於樣品的氧化程度不同及 ssNMR 的量測方法不同；除此之外，在 125-160 ppm 來自芳香煙的訊號強度降低可能是由於木質素氧化導致其特徵峰變寬；在 56 ppm 源自甲氧基的訊號因為發生了去甲氧基化而使強度下降，此二訊號的下降和李國乾於楓木的量測結果一致。

同時，在克里蒙納和現代雲杉的 ATR-FTIR 光譜中（圖 4-3），史特拉底瓦里和瓜奈里的樣品和現代雲杉相比顯示了獨特且一致的特徵，其強度皆在 1710 cm^{-1} 有所增強，此特徵峰來自於酮和羧酸的官能基[78]，此結果來自於木材中的氧化，並且該訊號的增強在瓜奈里的雲杉中最为顯著，此現象和 multiCPNMR 的結果一致；所有名琴樣品在 1235 cm^{-1} 訊號的些微下降則可能來自於部分木質素的降解。造成木材氧化的可能途徑包含：光氧化、自然氧化以及化學處理，由於在史特拉底瓦里




的相關紀錄中有提到，史特拉底瓦里在完成樂器的塗漆後會將成品置於太陽光下曬乾而可能造成光氧化[5]，在木材氧化的相關文獻中也有提到光氧化確實可以造成羰基的增加，但同時也會使 1730 cm^{-1} 附近源自於非共軛羰基的訊號增強[79]，但在我們的量測結果中克里蒙納名琴於該波數的特徵峰訊號下降許多，故光氧化可能不是主要的原因；再來是自然老化，但在阿瑪蒂及 18 世紀古建築雲杉等經歷相同或更長時間自然氧化的樣品並沒有類似的 1710 cm^{-1} 訊號上升（圖 4-3、圖 S-24），說明此結果並非單純由自然老化所能達成的，另外，在 Nagyvary 及我們所量測的楓木 ATR-FTIR 光譜中可發現克里蒙納名琴在 1650 cm^{-1} 處的特徵峰強度有所上升（圖 4-4），在木材的三種聚合物中，木質素與半纖維素相比雖較為安定，但更為容易發生氧化，Nagyvary 認為此一訊號強度的上升源自於木質素氧化使得醌的含量增加，並且在其他同時期的歐洲木材中沒有此一現象，故他推斷該氧化主要來自於製琴師的化學處理，而其他文獻中亦有提到木質素在鹼性環境中會降解並生成 quinone methide [68]；除此之外，在所有克里蒙納名琴楓木中，只有瓜奈里小提琴在 1710 cm^{-1} 處的訊號有顯著上升（圖 4-4），若造成氧化的主要原因來自於自然老化，則名琴楓木的氧化結果應一致的在 1650 cm^{-1} 增強，但如今名琴的氧化結果卻隨著製琴師不同而有所差異，代表氧化的結果可能主要來自於製琴師的化學處理，但由於瓜奈里的楓木、雲杉提琴樣品各只有一把，故此差異需要更進一步的確認。綜合上述結果，我們推測史特拉底瓦里和瓜奈里極有可能有對其製琴用的木材施加了化學處理，並隨著三百年的自然老化使木材氧化而羰基增加。



4.4 克里蒙納名琴化學處理的相關發現

為了確認克里蒙納的製琴師們是否在製琴時有對其木材進行化學處理來改變木材性質，我們藉由 ICP-MS 來量測克里蒙納名琴、歐洲小提琴、現代製琴木材和人為處理木材樣品中的 29 種元素含量，其中歐洲小提琴是取會接觸到身體的區域（放置腮托（chin rest）及肩墊（shoulder rest）的位置）的木材樣品，而人為處理木材樣品是為了初步模擬克里蒙納製琴師的化學處理而將木片泡置於鹼性溶液或鹽類溶液以觀察木片能吸收多少元素，詳細的測量結果列於表 S-1 到表 S-8，由每一批次的標準品 1575A 的測量值來看（表 S-6），除了在 Cl 的數值上變動較大，其餘元素在不同批次的測量結果皆具有相當好的準確性。為了找出其中的差異，我們從中選出 12 個元素將克里蒙納、古建築及現代木材做主成分分析（圖 4-10、圖 4-11），在雲杉主成分分析的結果中，可明顯看出克里蒙納名琴和現代樣品明顯分屬於不同群（cluster），並且史特拉底瓦里的樣品集中於同一象限而瓜奈里的樣品則分布於另一象限，此外同時期的歐洲小提琴也和現代樣品間位於不同群之間，而古建築的雲杉元素組成則和現代樣品非常接近；類似的結果同樣出現在克里蒙納名琴和現代楓木的主成分分析中，這代表克里蒙納的製琴師們對於小提琴的面板和背板的化學處理是一致的。綜合兩種木材的主成分分析結果顯示阿瑪蒂、史特拉底瓦里和瓜奈里用於製琴的雲杉和楓木和天然木材有著很明顯的元素特徵差異，並且同一製琴師的樣品其元素分布是相似的，但不同大師的樣品間存在著顯著的差異，我們的結果顯示每位大師似乎有各自偏好的獨特木材處理化學配方。

史特拉底瓦里樣品中的 Cl、K 和 Na 含量相當的高，含有約數千 ppm，另外在一些樣品中也含有數十 ppm 的 Al，而在 SC2 以及 MC5 兩個大提琴的樣品中含有的 K 和 Na 較少，只含有約數百 ppm，因而在主成分分析中和現代樣品的群較為靠近，推測可能的原因為用於製作大提琴的木板較厚而無法使浸泡的溶液均勻滲透



整片木板，另外也有可能是出自於取樣量或取樣位置上造成的偏差；瓜奈里樣品中則是有相當多的 Al 和 Ca，含量為數千 ppm；此外，B、Cu、Fe 和 Zn 的含量在克里蒙納三位製琴師的樣品中普遍較高，大約為數十 ppm。於 Nagyvary 的實驗中，他在克里蒙納名琴的樣品中檢測到 BaSO₄、borate、CaF₂ 和 ZrSiO₄ 等不會出現於天然木材的成分，並且在同時期的歐洲提琴中也沒有檢測出這些化合物，另外瓜奈里和史特拉底瓦里木材的成分亦有所不同，Nagyvary 因而認為這些成分來自於製琴師各自獨特的殺菌劑和殺蟲劑配方[2]；克里蒙納名琴所含有獨特的元素亦出現於本實驗室李國乾楓木的量測結果中，在史特拉底瓦里樣品中檢測出較高的 K、Na、Ca、Cu 及 Zn 含量；而在瓜奈里的樣品中同樣含有大量的 Al [29, 77]。儘管詳細的處理過程及化合物種類仍無法完全確定，但有些關於當時的紀錄有助於解釋這些特殊的元素含量，我們推測這些元素可能來自於木材乾燥處理的過程中，用於木材表面處理所施加的殺菌劑，早期製琴師所使用的殺菌劑可能包含硼砂或 Al、Cu、Fe 或 Zn 的硫酸鹽類[80-82]；此外，B 和 Zn 可能部分來自於人體的汗液，此二元素在古老歐洲小提琴中有時會量測到比較高的數值，汗液同時也會導致這些區域中有著較高濃度的 Cl、K 和 Na。

以克里蒙納名琴間的元素含量做比較，可以發現許多史特拉底瓦里樣品中的 Cl、K 和 Na 含量異常的高，推測史特拉底瓦里可能有將木材浸入木灰和食鹽的水溶液中，木灰鹼性溶液通常含有 KOH 及 K₂CO₃，鹼性溶液處理可以用於置換木材中的有機萃取物和營養物質，以防止木材變色或受到微生物的侵蝕[83]；食鹽溶液則可以使木材保持水分，避免木材在風乾或乾燥的季節時產生裂縫[84]。朱塞佩·瓜奈里則可能將他的楓木和雲杉浸泡在石灰和明礬 (alum) 的水溶液中，他的楓木和雲杉皆含有數千 ppm 的鋁，礬的成分可能為 KAl (SO₄)₂、NH₃Al (SO₄)₂ 或

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ，其他文獻有發現在朱塞佩的父親和祖父所使用的雲杉中也發現了較高含量的鋁[85]。

為了初步模擬當時的化學處理條件，我們嘗試了幾種的人為處理木材，包含將現代雲杉和楓木的木片分別浸泡於 KOH 溶液 (pH 11.5)、Ca(OH)₂ 溶液 (pH 11)、0.1% 橡木灰水溶液、5% NaCl 溶液、1% KAl(SO₄)₂ 溶液和 2% K₂CO₃ 溶液，數天後以 ddH₂O 沖洗並放置於乾燥箱數天後量測其元素含量變化，另外我們也量測了橡木灰水溶性成分的元素含量，發現其中含有大量的 Na、K 和 Ca，而 K 的含量有數十萬之多；從浸泡各種水溶液木材的量測結果可以觀察到除了 0.1% 橡木灰水溶液可能因為濃度較低而沒有使木材的元素含量發生明顯的變化外，其餘樣品在該水溶液所對應的元素含量皆有所增加，且含量大多可增加至數千 ppm。雖然當時的製琴師不是以木片而是以木板作為製琴的材料，因此尚需要考量浸泡的時間以及整片木板浸泡的均勻程度可能有所不同，而且所使用的化學原料也可能不同，但我們的結果說明了藉由將木材浸泡至溶液中進行化學處理以改變木材的元素含量是可行的。

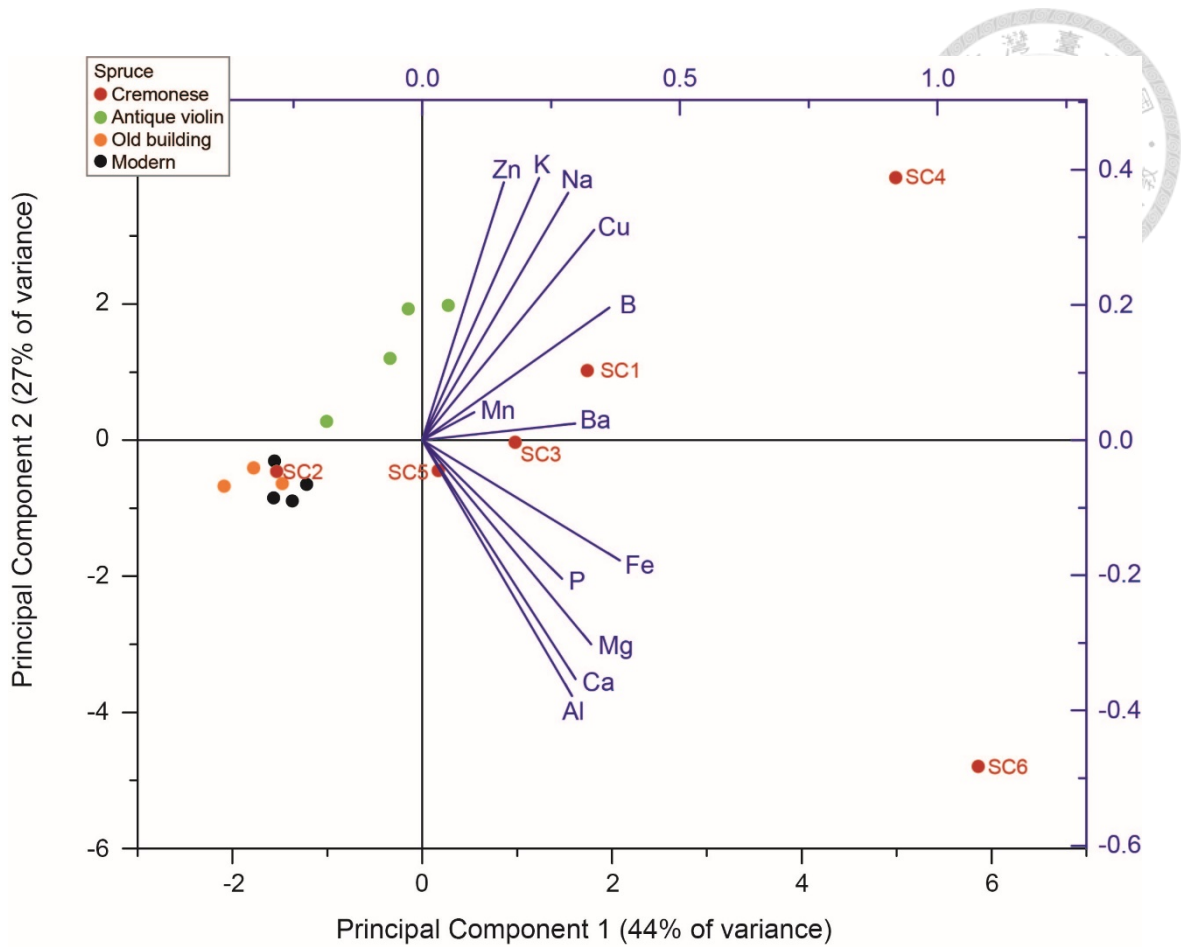


圖 4-10 名琴雲杉主成分分析的元素分佈結果，以雙標圖 (biplots) 表示

克里蒙納樣品中除了 SC2 皆和天然木材有著不同的元素分布，SC2 的成分和天然木材較為類似，其中可能的原因為大提琴的木材較厚導致用於化學處理的溶液無法滲透整片木板。

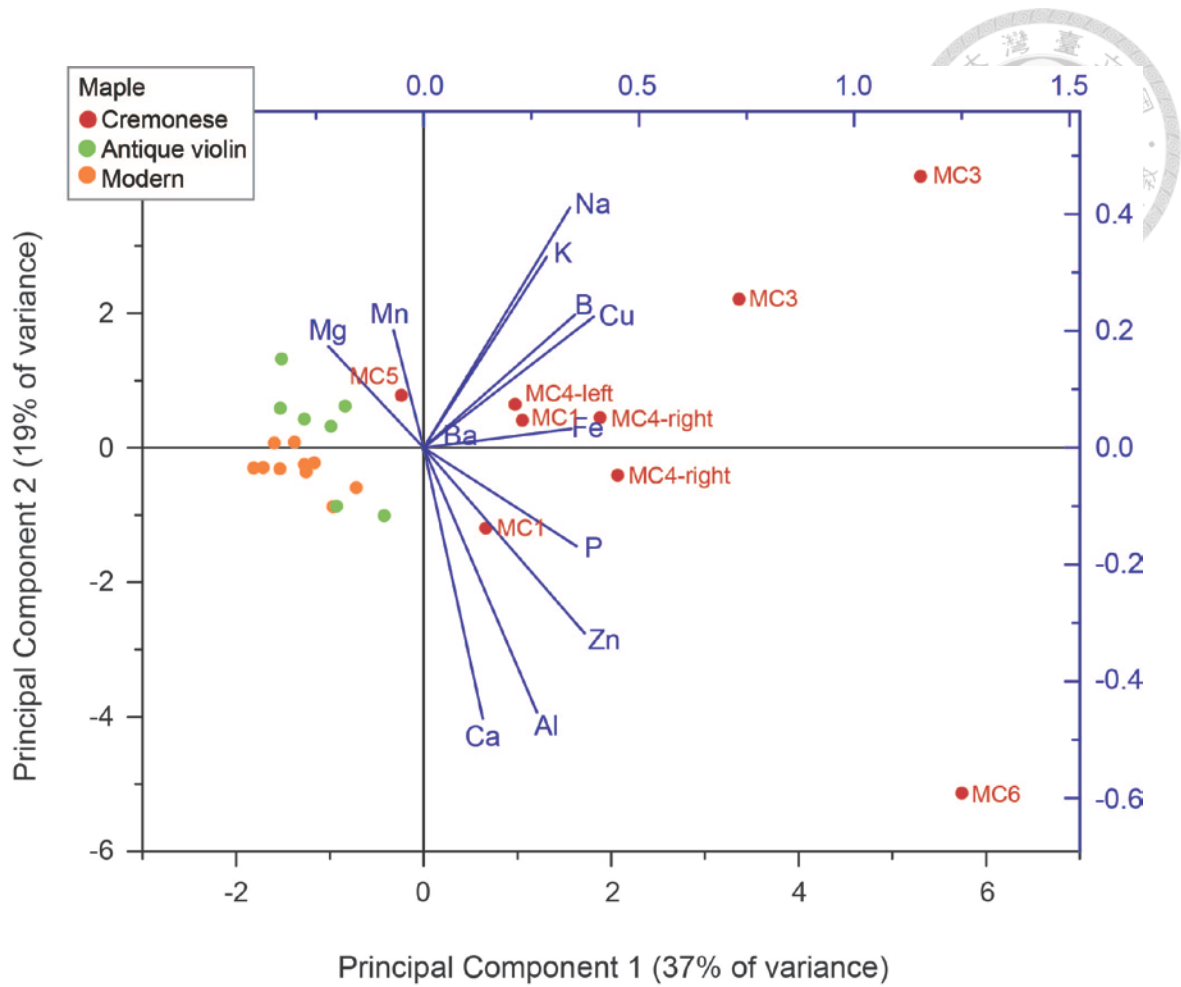



圖 4-11 名琴楓木主成分分析的元素分佈結果，以雙標圖 (biplots) 表示



4.5 克里蒙納名琴雲杉中聚合物和鋁的交聯

在 ^{27}Al NMR 光譜中，Al 的特徵峰的化學位移和峰寬會受到其配位數、配基種類以及幾何形狀所影響，例如文獻中指出八面體、六配位的 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 和四面體、四配位的 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 的化學位移會分別位在 0 ppm 及 80 ppm [86]；在李國乾量測克里蒙納名琴和現代楓木的結果中，儘管 ICP-MS 的結果中都測出含有鋁，卻發現只有史特拉底瓦里及瓜奈里的小提琴楓木 (MC3、MC6) 在 0 ppm、35 ppm 以及 55 ppm 具有三根特徵峰，其餘的楓木樣品和現代木材一樣都只在 0 ppm 有一較寬的特徵峰，這意味著在小提琴的楓木中具有獨一無二的化學環境進而造成了鋁獨特的配位數 (圖 4-12) [29]。由於我們在瓜奈里以及史特拉底瓦里的雲杉中都測出了含量不少的鋁，為了確認其是否有對木材性質造成影響而量測其 NMR 光譜，發現在瓜奈里雲杉的 ^{27}Al ssNMR 光譜在 0 和 70 ppm 處各有一寬的特徵峰，推測分別由與六個和四個氧原子配位的螯合 Al 離子所產生[87] (圖 4-13)，而史特拉底瓦里同樣在 0 ppm 有一較寬的特徵峰，但其 70 ppm 的特徵峰卻相當不明顯，可能是因為 SC4 的鋁含量僅含有 25 ppm 所造成的，為了確認鋁是否與木材的聚合物螯合，我們量測了於不同 pH 值下再結晶的鋁明礬樣品的圖譜，鹼性環境下再結晶的圖譜在 70 ppm 有一肩峰，其可能來自於 oligomeric 的鋁[88]，其中無機、結晶性的 Al 樣品特徵峰都相當的尖銳，不同於和木材螯合較寬的圖譜 (圖 4-14)，故名琴雲杉中的鋁並不是以結晶性的顆粒存在；另外將現代雲杉 (SM5) 泡入 1% 的鋁明礬溶液 15 天後量測其光譜發現只在 0 ppm 有一較寬的特徵峰 (圖 4-14)，而沒有名琴中四配位鋁的特徵峰，由此可推論名琴中四配位的特徵峰可能來自於名琴中特殊的化學環境且或許來自於木質素的氧化結果。

由於細胞壁內的聚合物，從半纖維素開始[89]，會隨著時間而有所改變或降解，而木質素則會逐漸氧化，半纖維素的降解最終會使細胞壁性質的結構改變進而



使名琴的音色無法繼續流傳下去，而這樣的負面影響在楓木中進行地比雲杉更為快速。要維持木材細胞壁的完整性需要聚合物間的共價鍵，其主要存在於半纖維素和木質素之間[90]，名琴楓木經過了三個世紀多的自然老化，其半纖維素及聚合物間的共價鍵損失了約 1/3，大約需要 950 ppm 的鋁離子才能彌補，瓜奈里在其楓木和雲杉所添加鋁的量皆超過了此數值，加上經由 NMR 的量測結果，我們確認了當初可能用於木材加工處理而加入的明礬確實有和細胞壁的聚合物交聯，這些聚合物和 Al 之間的交聯可能可以穩定細胞壁的結構或影響小提琴的聲學性質，不過詳細的機制仍需要更多的數據來證實。

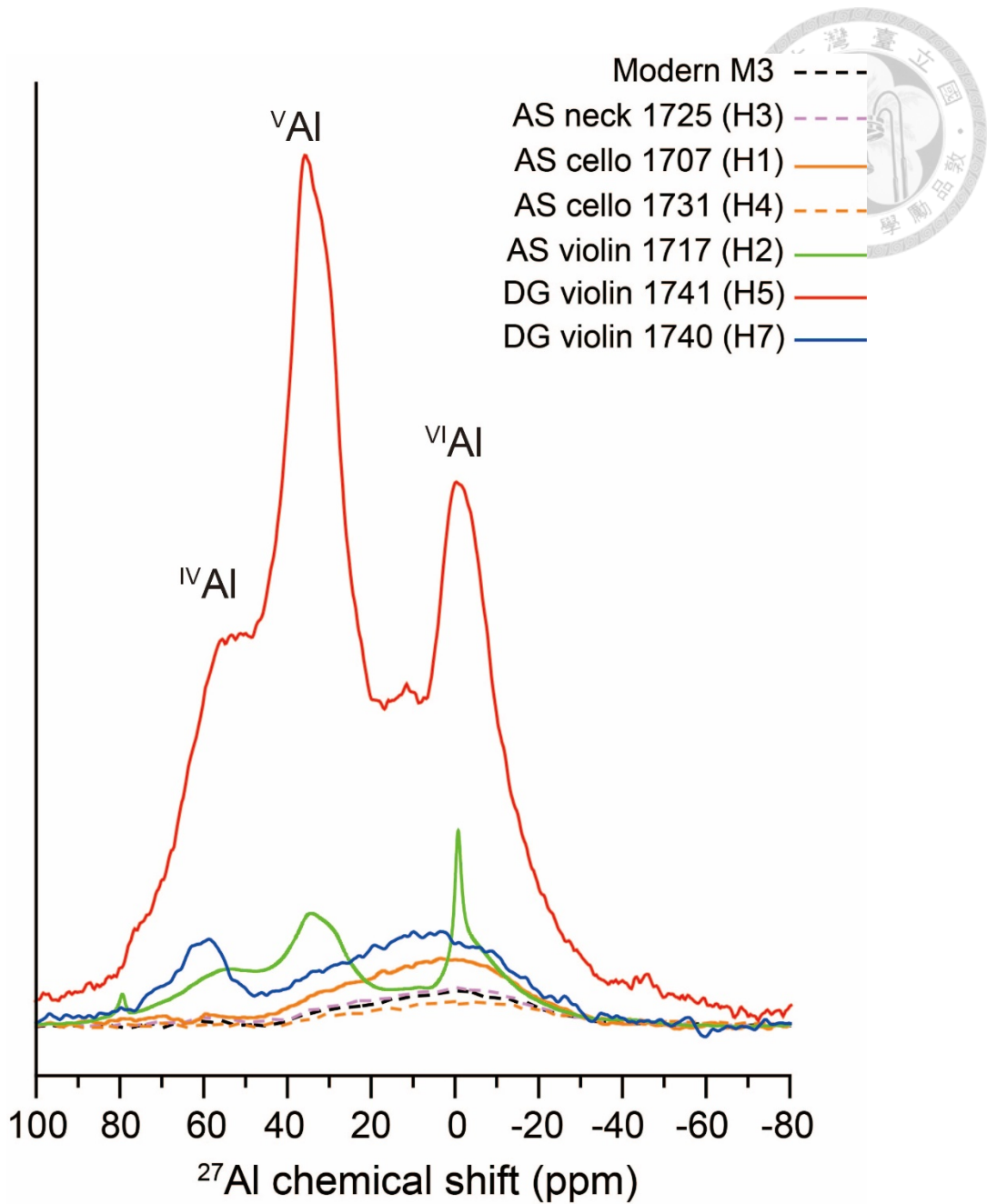


圖 4-12 克里蒙納及現代木材的 ^{27}Al solid-state NMR 光譜

Al 的三根特徵峰只出現在史特拉底瓦里（綠線）及瓜奈里（紅線）的小提琴中，其餘楓木樣品只有一較寬的特徵峰。註：引自李國乾 (2018)。史特拉底瓦里小提琴木材性質的化學研究(博士論文，台灣大學，2018)。台灣博碩士論文知識加值系統 [29]。

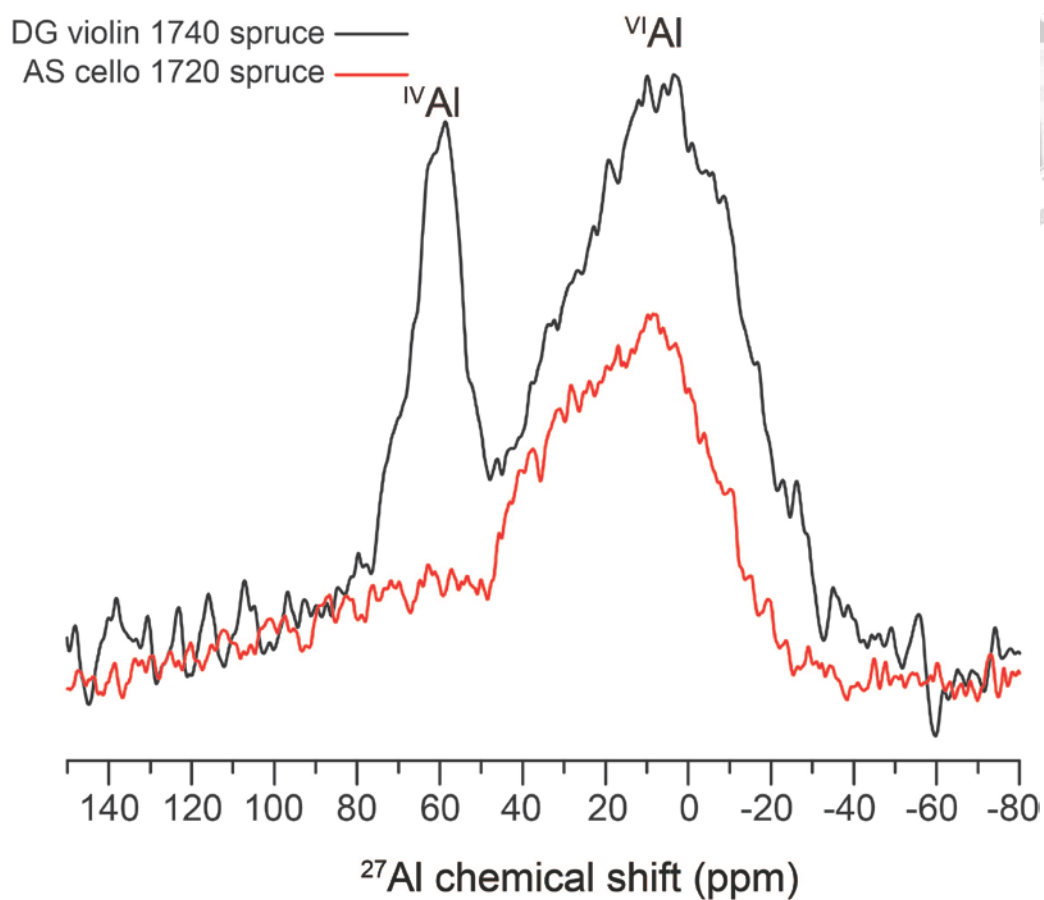


圖 4-13 史特拉底瓦里和瓜奈里雲杉的 ^{27}Al solid-state NMR 光譜

註：DG violin 1740 spruce 的數據引自李國乾 (2018)。史特拉底瓦里小提琴木材性質的化學研究(博士論文，台灣大學，2018)。台灣博碩士論文知識加值系統 [29]。

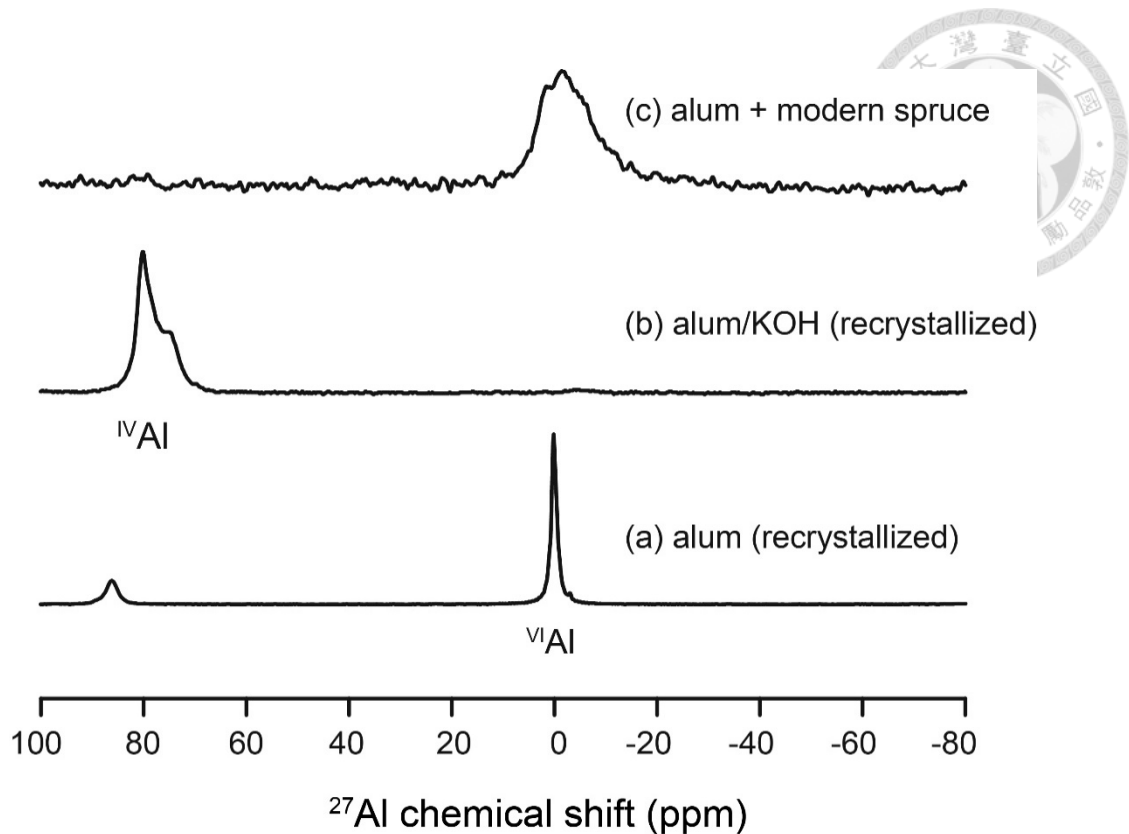



圖 4-14 ^{27}Al solid-state NMR 光譜

樣品分別為 (a) 明礬水溶液以烘箱乾燥得到的粉末、(b) 以 KOH 將 pH 值調到 14 的明礬水溶液以烘箱乾燥得到的粉末、(c) 用 1% 明礬溶液處理 (七天) 的現代雲杉 (SM5) 並用去離子水洗滌三次後的木材樣品。註:(a)、(b) 引自李國乾 (2018)。史特拉底瓦里小提琴木材性質的化學研究(博士論文, 台灣大學, 2018)。台灣博碩士論文知識加值系統 [29]。

4.6 木材中聚合物變化與化學處理的關聯

由克里蒙納名琴的 ICP-MS 分析結果, 我們推測史特拉底瓦里及瓜奈里可能分別有將其木材浸泡於木灰和石灰的水溶液中, 為了進一步探討木材內聚合物在這些化學處理中發生的變化, 我們將現代雲杉 (SM5) 及楓木 (MM1) 分別浸泡於 0.1% 橡木灰及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等鹼性溶液中三天後以 ddH₂O 沖洗並量測其 ATR-FTIR



光譜，其中橡木灰水溶液濃度為 0.1%，pH 值約為 10.5；而 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液的 pH 值則為 11.0，量測後發現在雲杉和楓木浸泡過鹼性溶液的光譜中出現類似的特徵峰變化（圖 4-15-圖 4-18）：其中在 1730 cm^{-1} 、 1235 cm^{-1} 分別源自於半纖維素中醯基以及木質素的訊號皆有所下降，此結果可能來自於在鹼性環境下木材中半纖維素發生的去乙酰化以及木質素的醚鍵斷裂所造成的[68, 72-74]；而在 1650 cm^{-1} 訊號的上升可能與木質素降解形成 quinone methide 有關[68]，但詳細的反應機制及產物仍須要更進一步的實驗證實，另外一部分則可能源自於木材樣品本身的氧化程度差異。另外我們也嘗試對現代木材做加熱及光氧化處理並量測其 ATR-FTIR 光譜，在加熱處理後的光譜中，我們觀察到雲杉及楓木皆在 1505 cm^{-1} 有明顯的強度下降；以及雲杉中 1730 cm^{-1} 附近的特徵峰訊號上升（圖 S-36、圖 S-37），其中 1505 cm^{-1} 芳環的訊號因部分木質素於熱降解的過程中釋放出來而有所下降[91]，而 1730 cm^{-1} 的訊號變化則來自於半纖維素降解及木質素氧化使非共軛羰基增加的綜合結果[92]；在光氧化的木材光譜中（圖 S-38、圖 S-39），雲杉和楓木的結果一致在 1730 cm^{-1} 強度上升而 1505 cm^{-1} 有所下降，其分別來自於光氧化所造成的非共軛羰基生成以及芳環的降解[79]。

克里蒙納樣品中，以 ICP-MS 測出鉀、鈣含量較多且 PCA 中差異最為顯著的雲杉及楓木分別為史特拉底瓦里的小提琴（SC4、MC3）及瓜奈里的樣品（SC6、MC6），這些樣品所量測的 ATR-FTIR 光譜和現代木材相比在 1734 cm^{-1} 、 1505 cm^{-1} 及 1235 cm^{-1} 訊號皆有所下降，這些特徵峰的變化在其他名琴樣品中也可觀察到且改變的程度相近，但是在 1710 cm^{-1} 、 1650 cm^{-1} 代表木材羰基的特徵峰強度則和其他名琴有些許不同，MC3 的樣品在 1650 cm^{-1} 源自共軛羰基的訊號提升許多，而瓜奈里的楓木及雲杉則是一致在 1710 cm^{-1} 有所上升，除此之外在 SC6 的 multiCP NMR 光譜中 175 ppm 羰基的訊號也有所增強，此結果說明儘管克里蒙納名琴經歷

了相同時間的自然老化，但在氧化的結果上卻有所差異，而我們推測此差異可能來自於製琴師當初人為的化學處理；另外，將名琴和我們人為處理的木材光譜比較可發現，雖然不同處理方式的木材可模擬克里蒙納名琴中部份特徵峰的變化，卻無法達到完全一致：泡鹼性溶液可達到去乙酰化、木質素的降解及可能生成部分的共軛羰基，但無法生成酮或羧酸使 1710 cm^{-1} 的訊號上升，另外也無法使 1505 cm^{-1} 的芳環訊號減弱；而照光會使木材生成非共軛的羰基使 1734 cm^{-1} 的訊號上升；加熱則是無法模擬名琴中的羰基含量上升。這些光譜上的差異可能來自於我們人為處理上的化學配方及處理條件有所不同，更重要的是缺少了化學處理後又歷經了三百多年的自然老化，因此無法完全模擬出名琴的光譜特性。

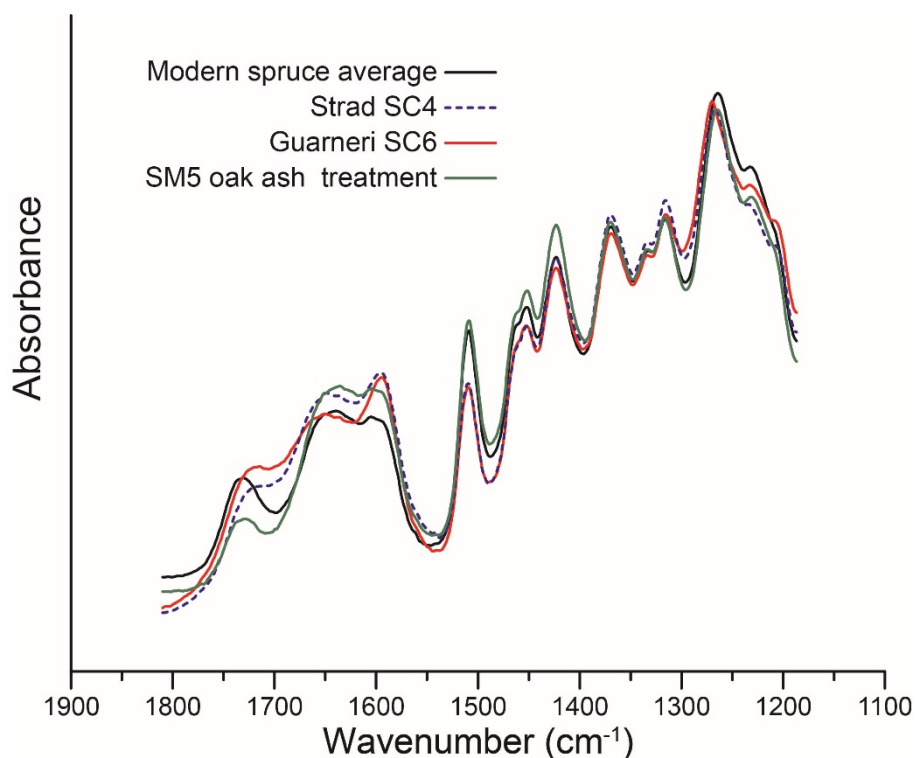


圖 4-15 克里蒙納名琴及浸泡木灰水後現代雲杉的 ATR-FTIR 光譜

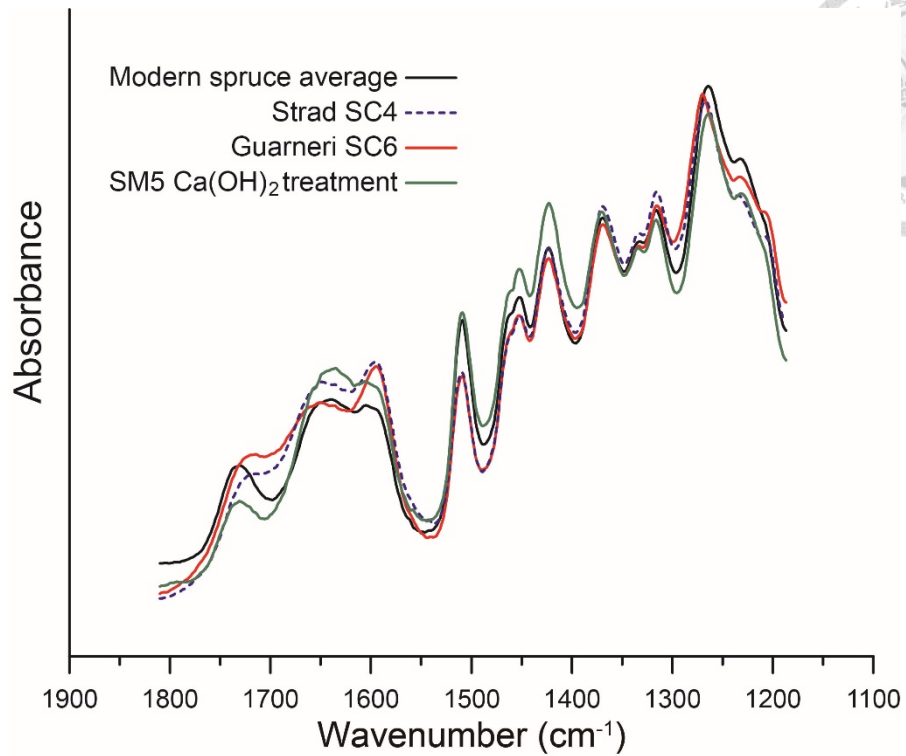


圖 4-16 克里蒙納名琴及浸泡 Ca (OH)₂ 溶液後現代雲杉的 ATR-FTIR 光譜

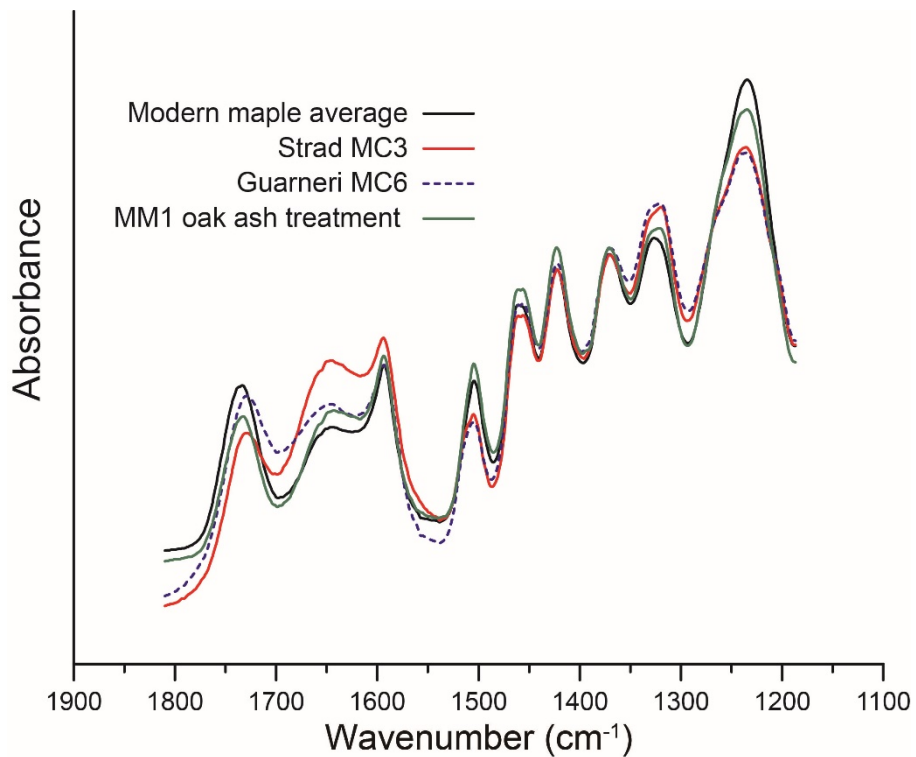


圖 4-17 克里蒙納名琴及浸泡木灰水後現代楓木的 ATR-FTIR 光譜

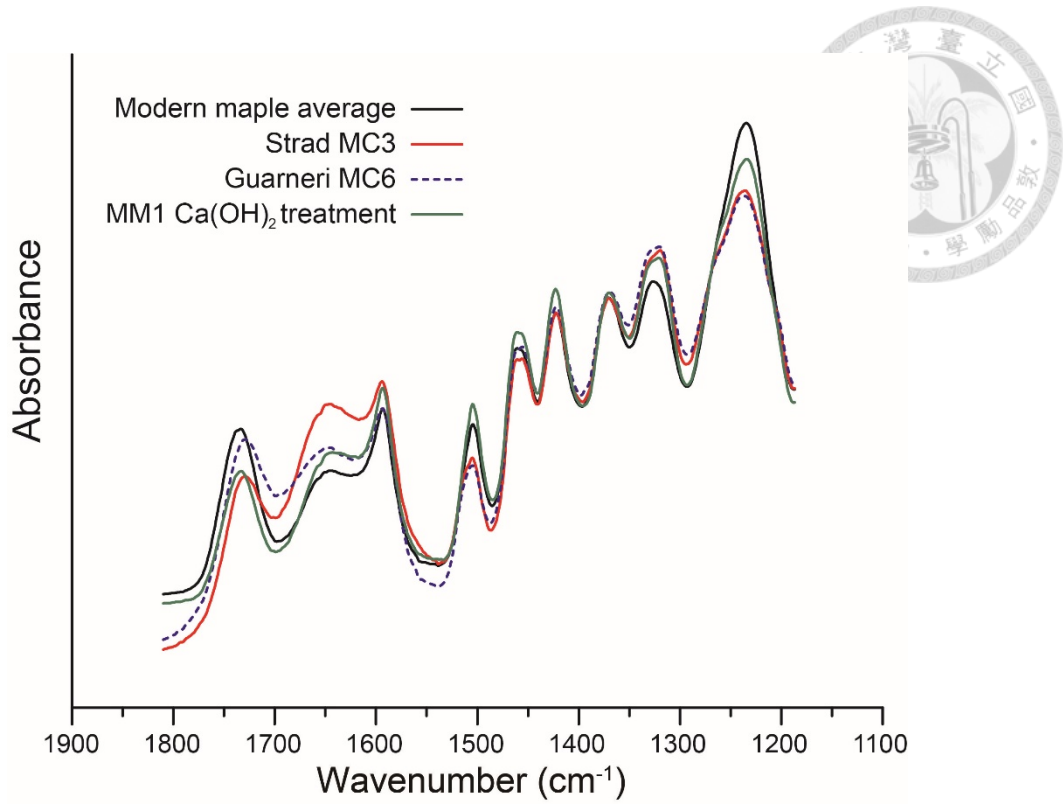


圖 4-18 克里蒙納名琴及浸泡 Ca (OH)₂ 溶液後現代楓木的 ATR-FTIR 光譜



第五章 結論

綜合以上的結果，我們確認到許多有關克里蒙納製琴師們對木材進行化學加工的證據，並且這些處理確實使克里蒙納名琴的木材在分析結果中展現了獨特的性質：在衰減全反射-傅立葉變換紅外光譜及 ^{13}C 多重交叉極化核磁共振光譜中，觀察到克里蒙納樣品木質素不同於自然老化造成的氧化；另外藉由電感耦合等離子體質譜發現非來自於天然環境、人為污染的異常元素增加，史特拉底瓦里名琴中含有大量的 Cl、Na 和 K，瓜奈里的樣品中則有很多的 Ca 和 Al； ^{27}Al 核磁共振光譜的結果顯示僅在名琴中含有四配位的鋁，這些經由化學處理泡入的金屬離子可能有助於促進木材的振動特性及降低半纖維素自然降解所造成的影響；另外纖維素的結晶度則是由同步加速器廣角 X 射線散射確認仍然保持完整，並且結晶狀的區域大小並沒有明顯的變化。

我們的研究結果表明克里蒙納製琴師的楓樹及杉木和現代的木材相比非常的不同，史特拉底瓦里和瓜奈里小提琴的非凡基調可能源於自然老化、化學處理和長期振動的結合，導致木材性質的變化。這些發現可以為現代製琴師提供一些木材特性與樂器聲學關係的新方向，若現代製琴師想要重現克里蒙納名琴的音質，他們可能可以對木材進行人工處理，嘗試泡入多價的金屬陽離子，而不僅僅是複製名琴的模板結構樣式。

未來研究方向

在這項研究中，克里蒙納名琴的楓木和雲杉以多種的分析方法進行了研究，並證實了與現代及自然老化的木材有所不同。然而，仍有一些方面需要更多的研究來證實，像是自然老化、化學處理和振動性質彼此複雜關係然需要更詳細的研究；另外，其他分析方法，包括近紅外光譜和拉曼光譜將用於更進一步分析木材的特性；對於纖維素微纖維的排列及截面積的變化也將藉由同步輻射中心 23a 的光束線進行 X 光小角度散射來闡明。如果有更多的證據表明化學處理可以顯著影響木材的振動及聲學特性，它可能可以激發現代製琴師嘗試新的木材處理工序進而再現出克里蒙納名琴的音色；另外迄今建立的木材分析方法及經驗也將有助於研究歷經了千年老化的中國古琴木材的變化，將能對木材老化的過程有更多的了解。

附錄

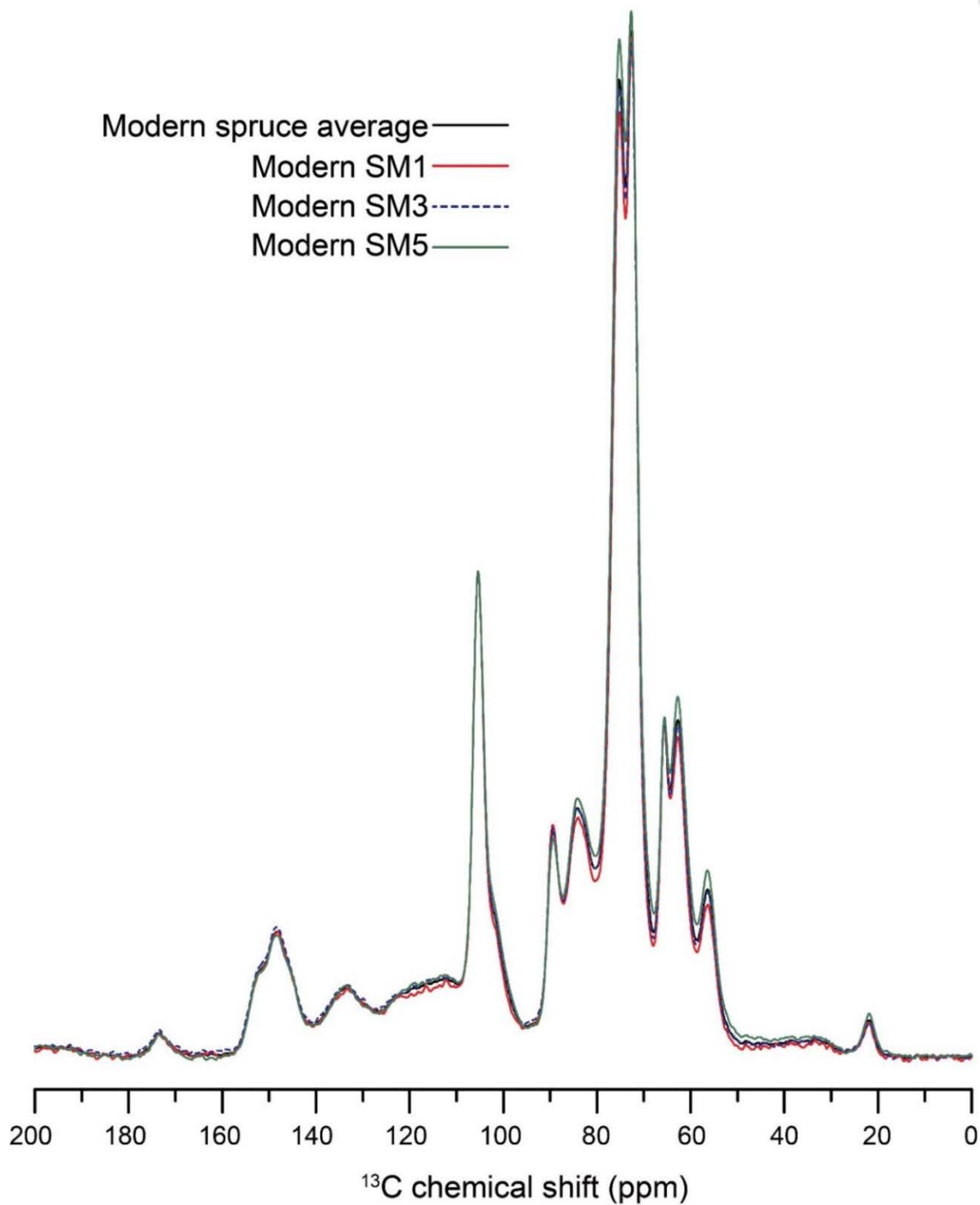


圖 S-1 現代雲杉及平均後的 multiCP NMR 光譜

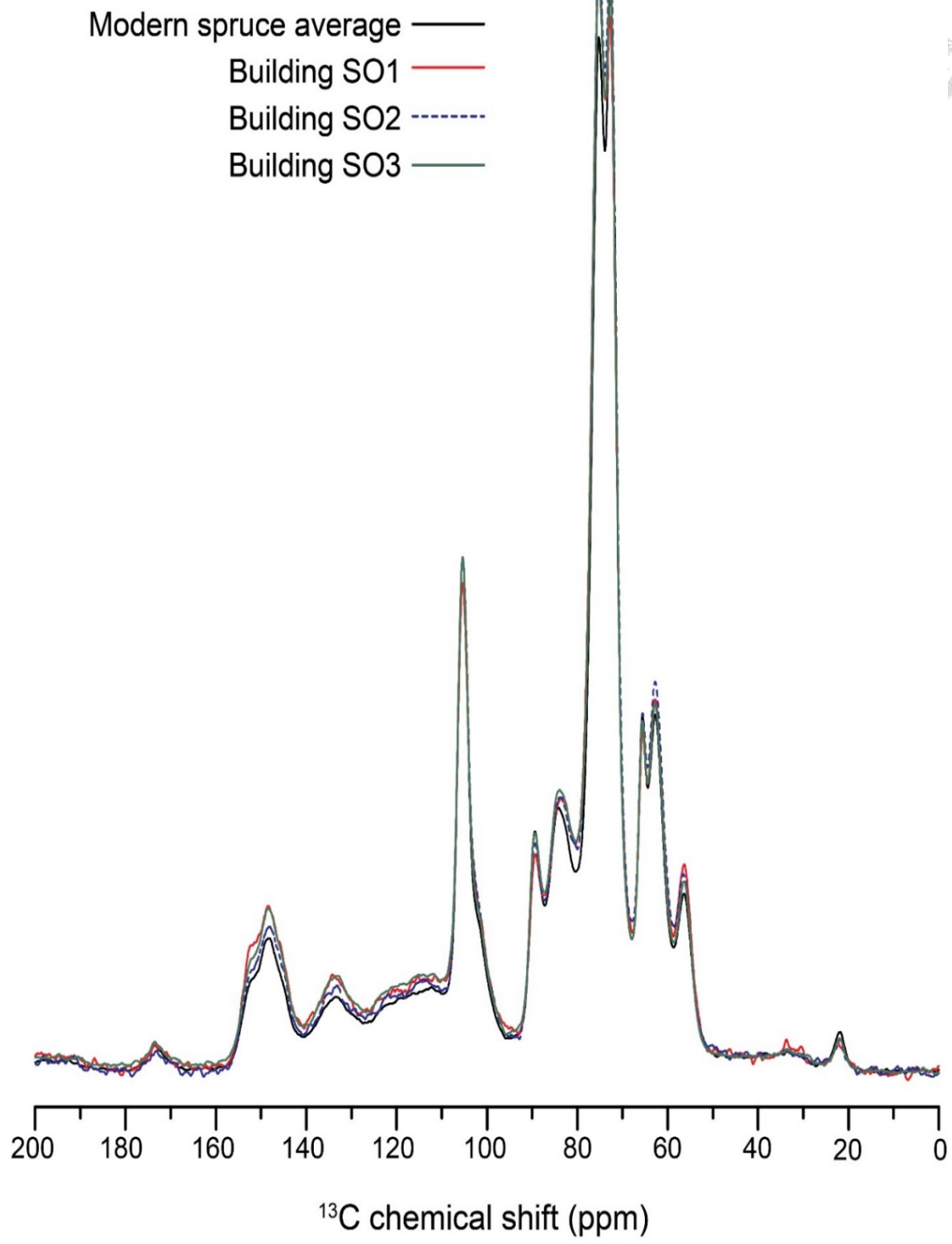


圖 S-2 古建築及現代雲杉平均的 multiCP NMR 光譜

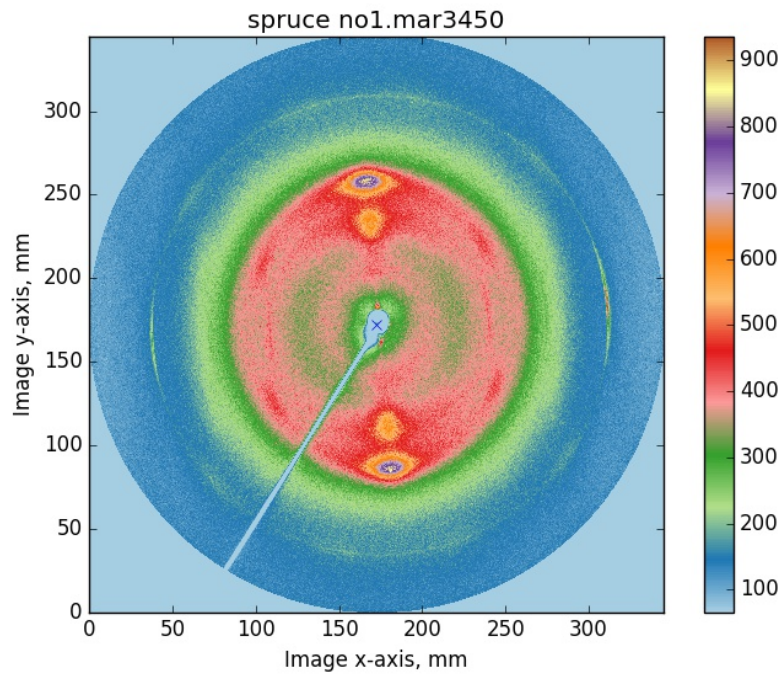
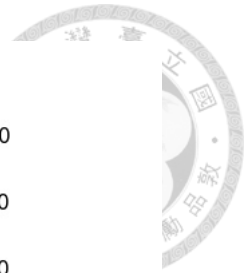


圖 S-3 現代雲杉 (SM1) 的繞射圖譜

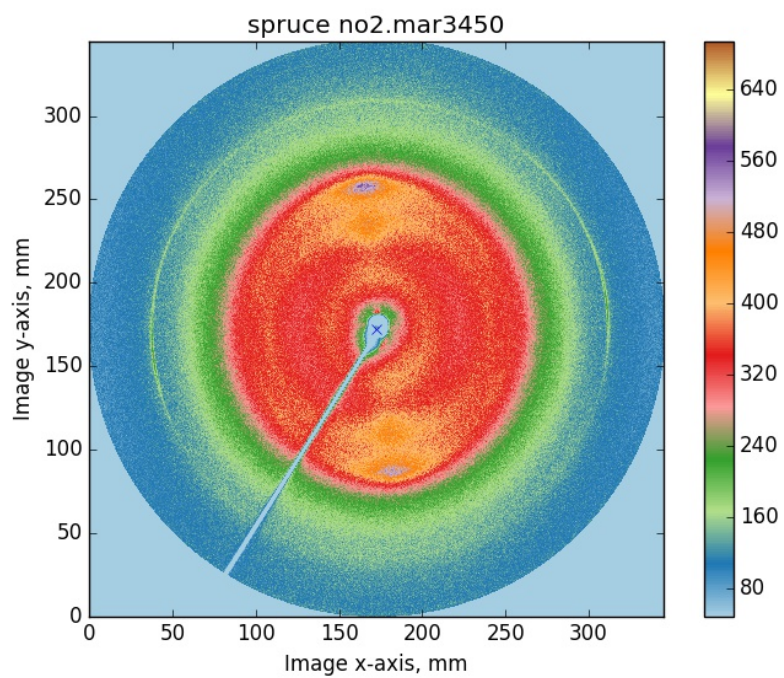


圖 S-4 現代雲杉 (SM2) 的繞射圖譜

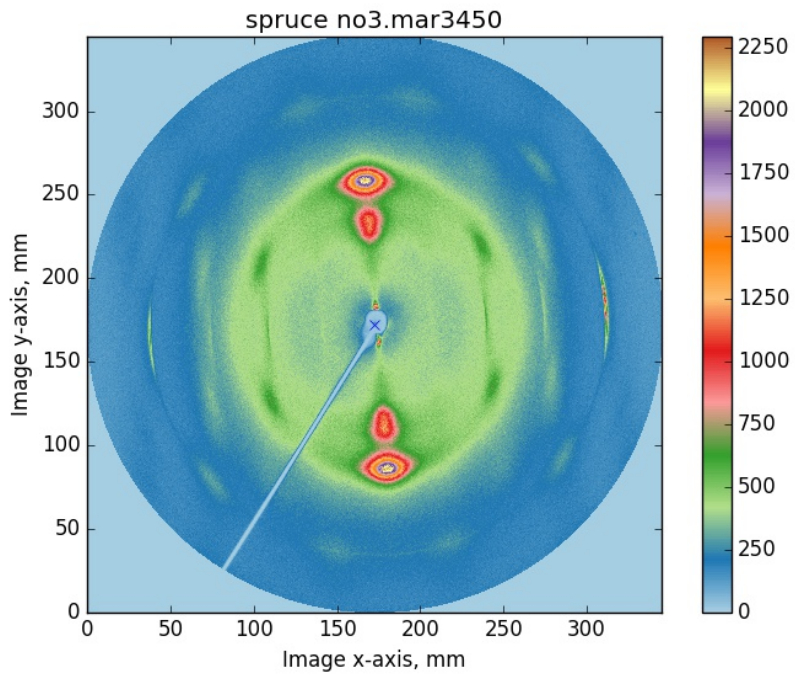


圖 S-5 現代雲杉 (SM3) 的繞射圖譜

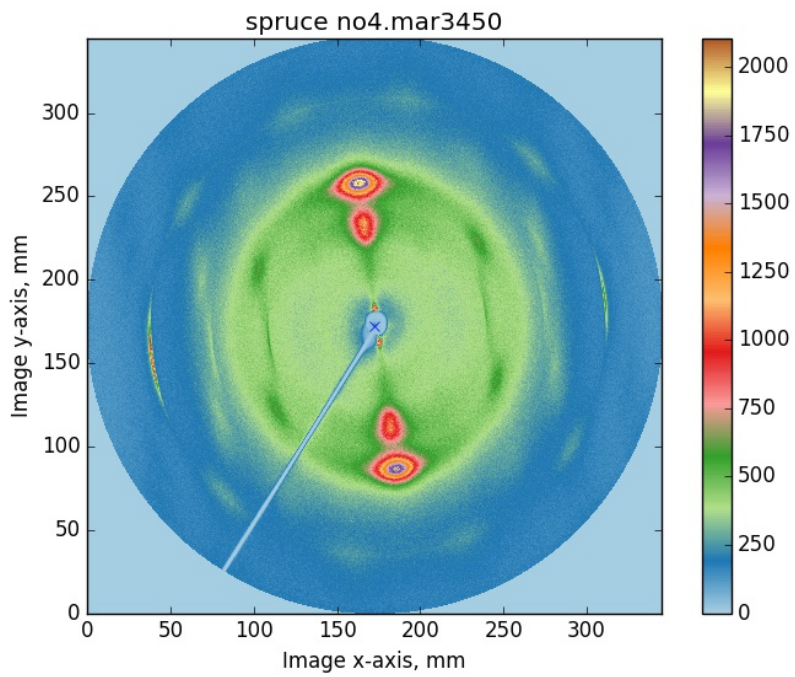


圖 S-6 現代雲杉 (SM4) 的繞射圖譜

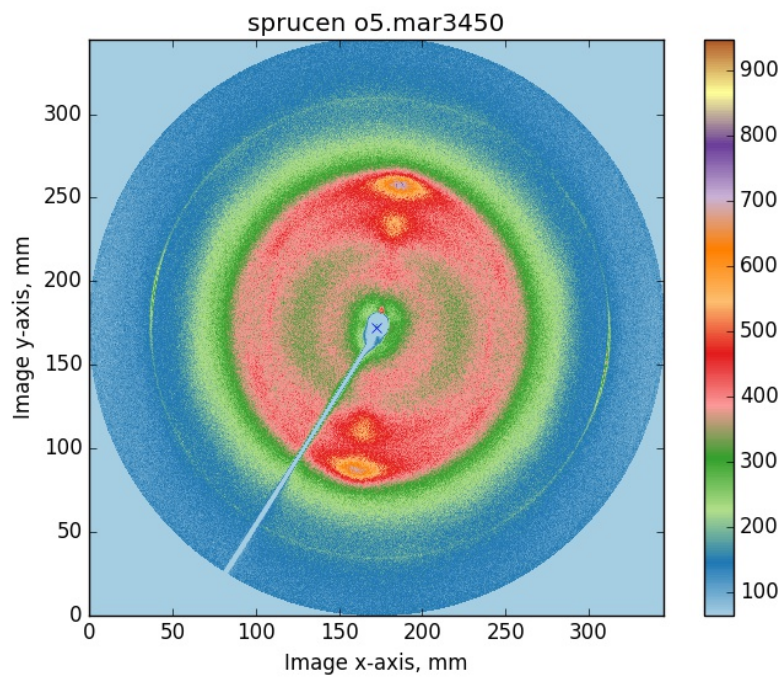


圖 S-7 現代雲杉 (SM5) 的繞射圖譜

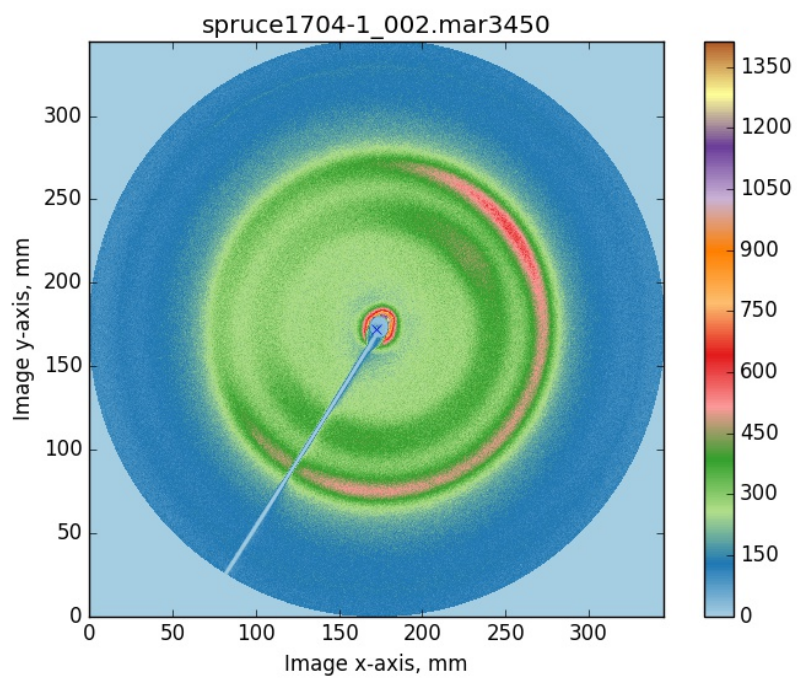


圖 S-8 古建築雲杉 1704 (SO1-1) 的繞射圖譜

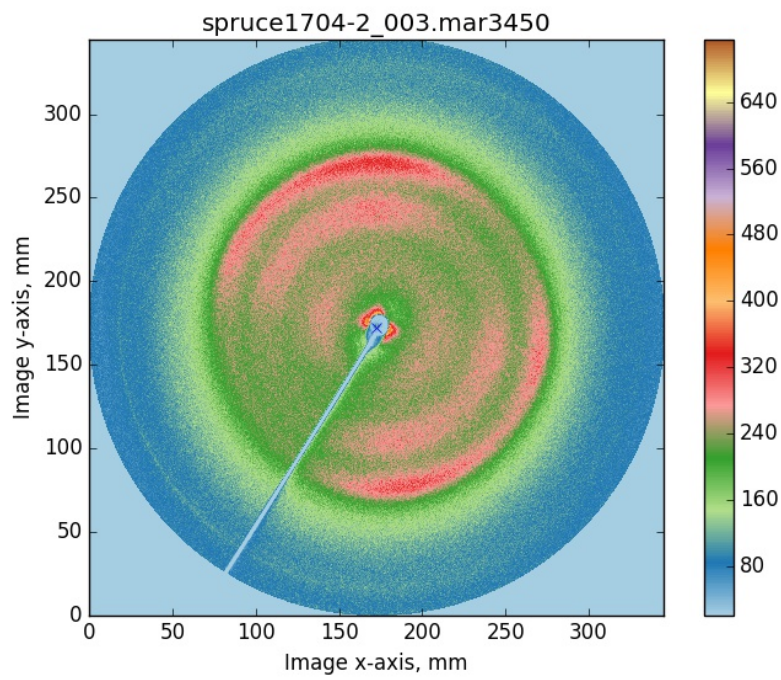
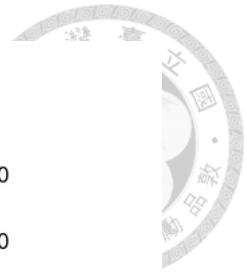


圖 S-9 古建築雲杉 1704 (SO1-2) 的繞射圖譜

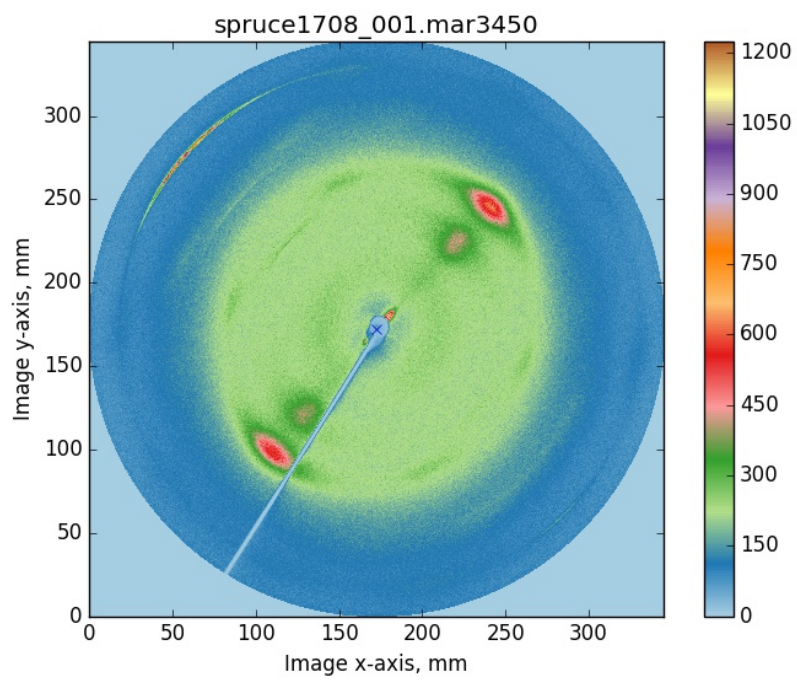


圖 S-10 古建築雲杉 1708 (SO2-1) 的繞射圖譜

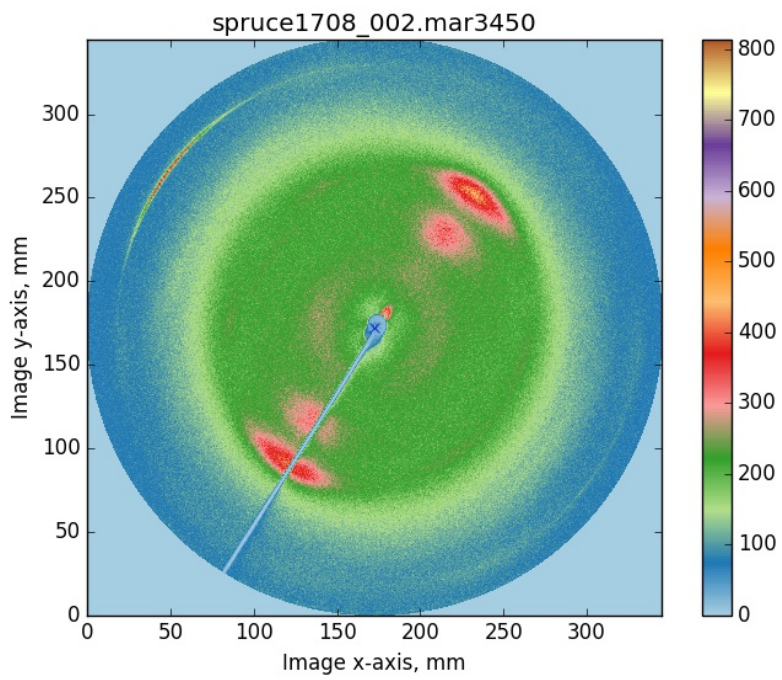


圖 S-11 古建築雲杉 1708 (SO2-2) 的繞射圖譜

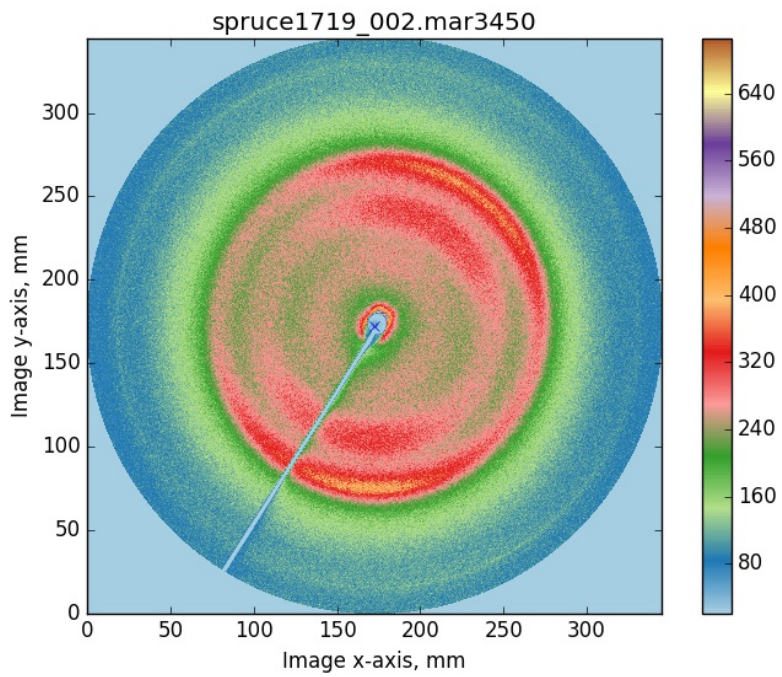


圖 S-12 古建築雲杉 1719 (SO3) 的繞射圖譜

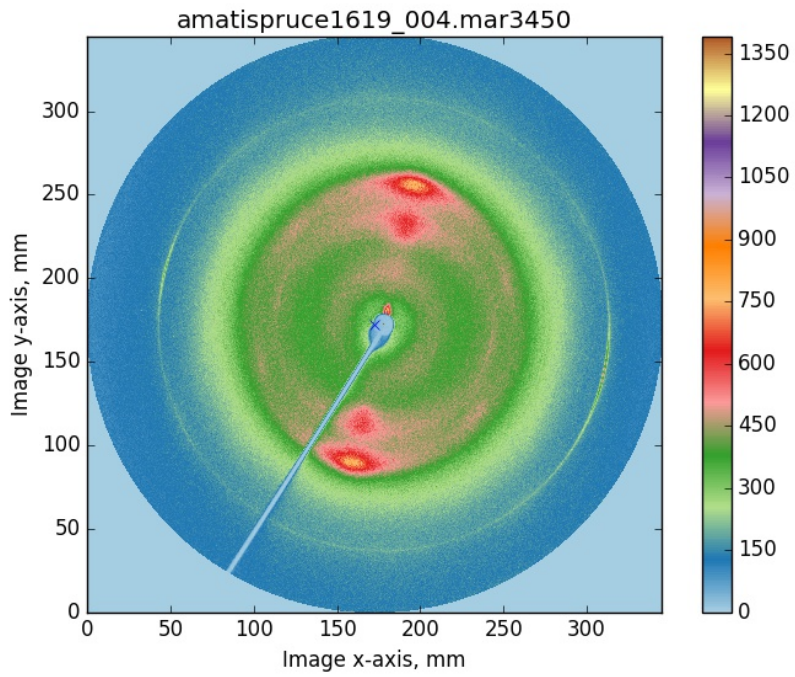
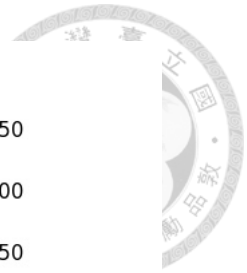


圖 S-13 阿瑪蒂雲杉 1619 (SC1) 的繞射圖譜

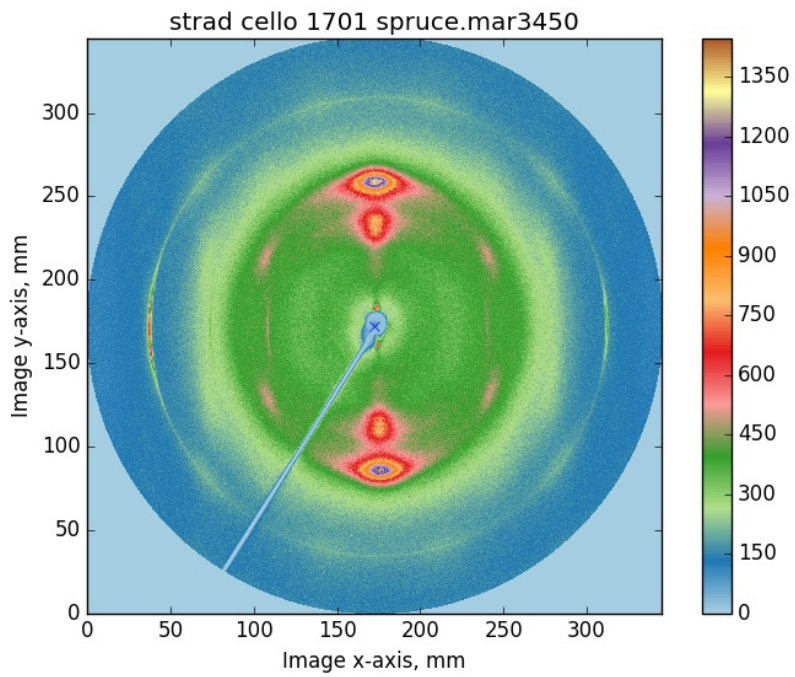


圖 S-14 史特拉底瓦里雲杉 1701 (SC2) 的繞射圖譜

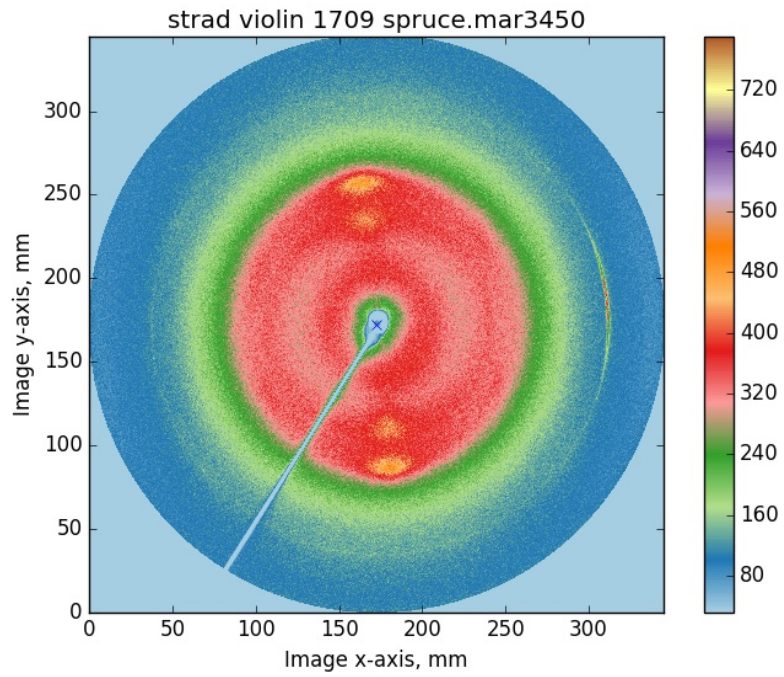


圖 S-15 史特拉底瓦里雲杉 1709 (SC3) 的繞射圖譜

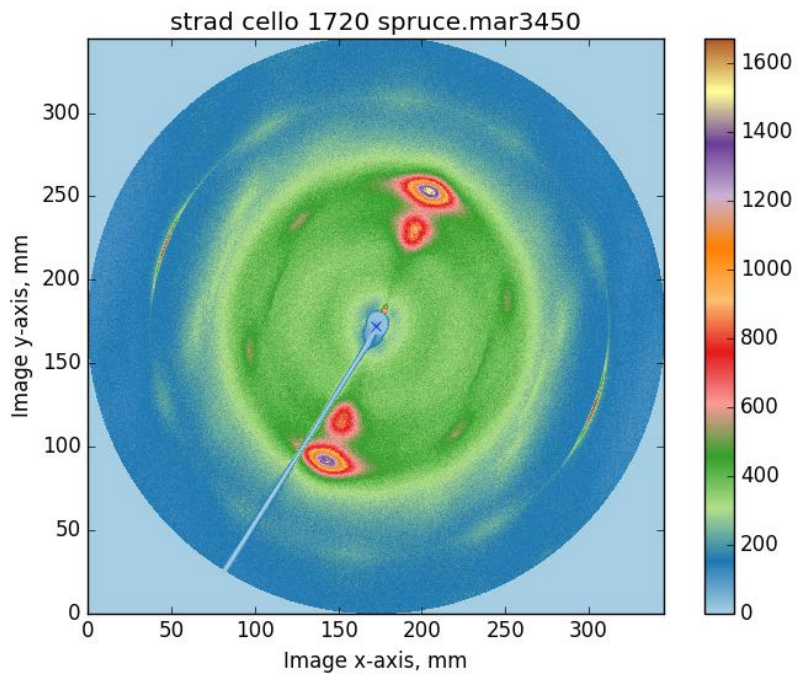


圖 S-16 史特拉底瓦里雲杉 1720 (SC4) 的繞射圖譜

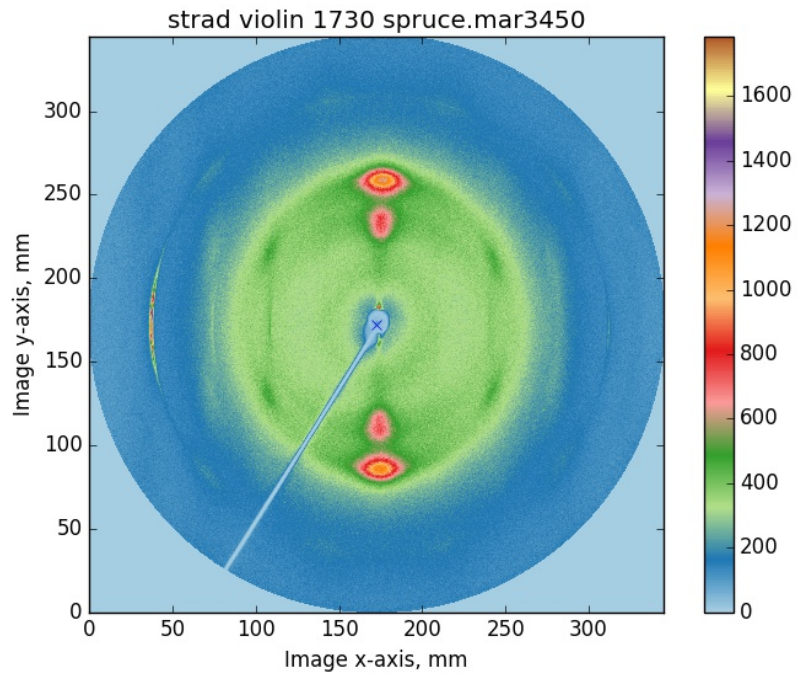


圖 S-17 史特拉底瓦里雲杉 1730 (SC5) 的繞射圖譜

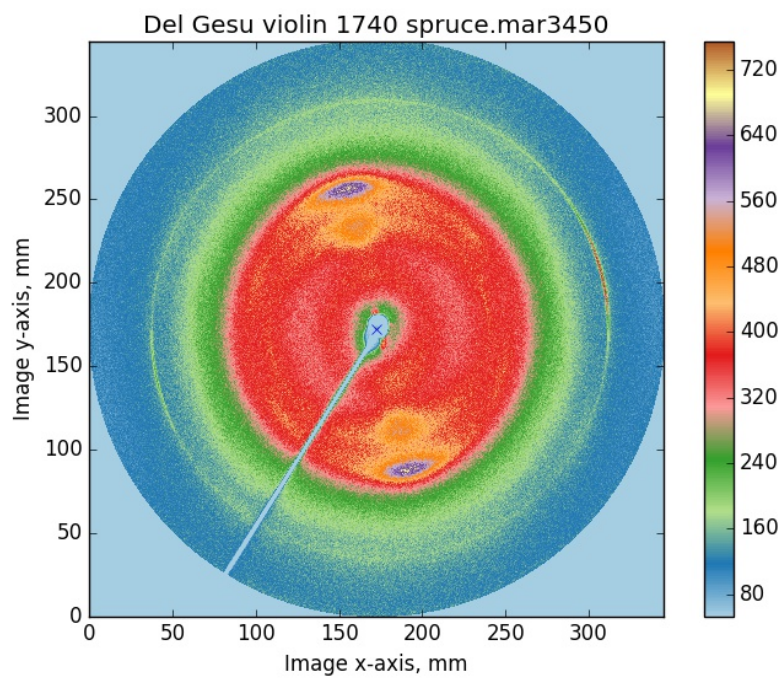


圖 S-18 瓜奈里雲杉 1740 (SC6) 的繞射圖譜

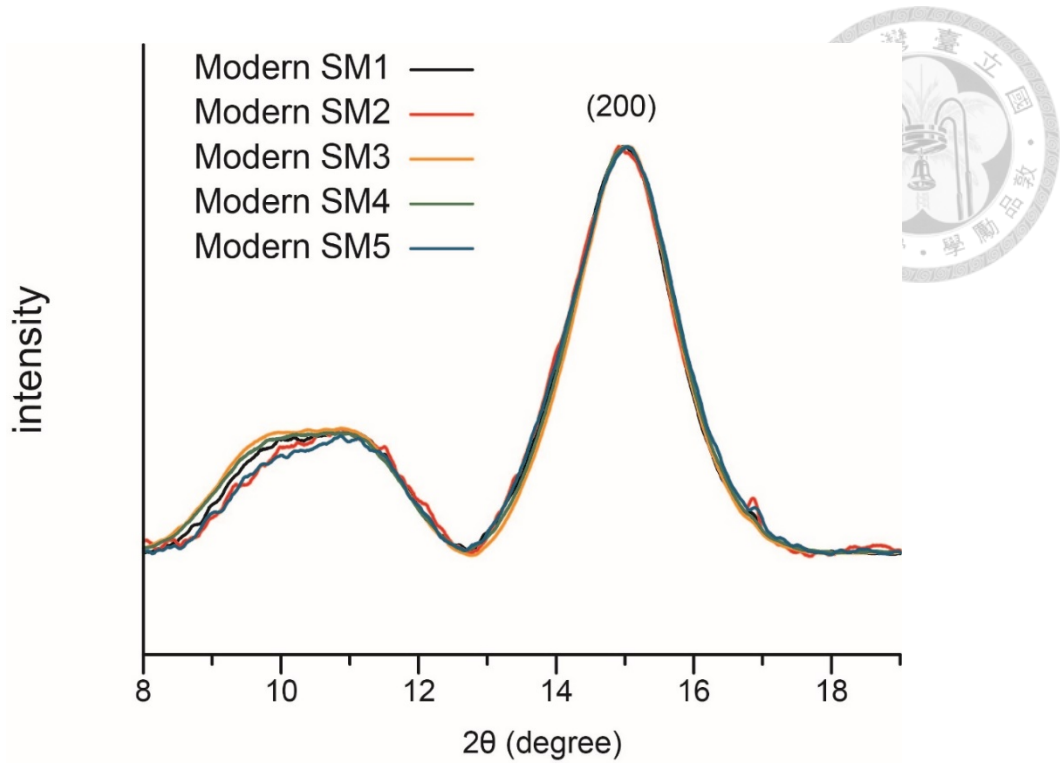


圖 S-19 現代雲杉的 (200) X 光繞射峰

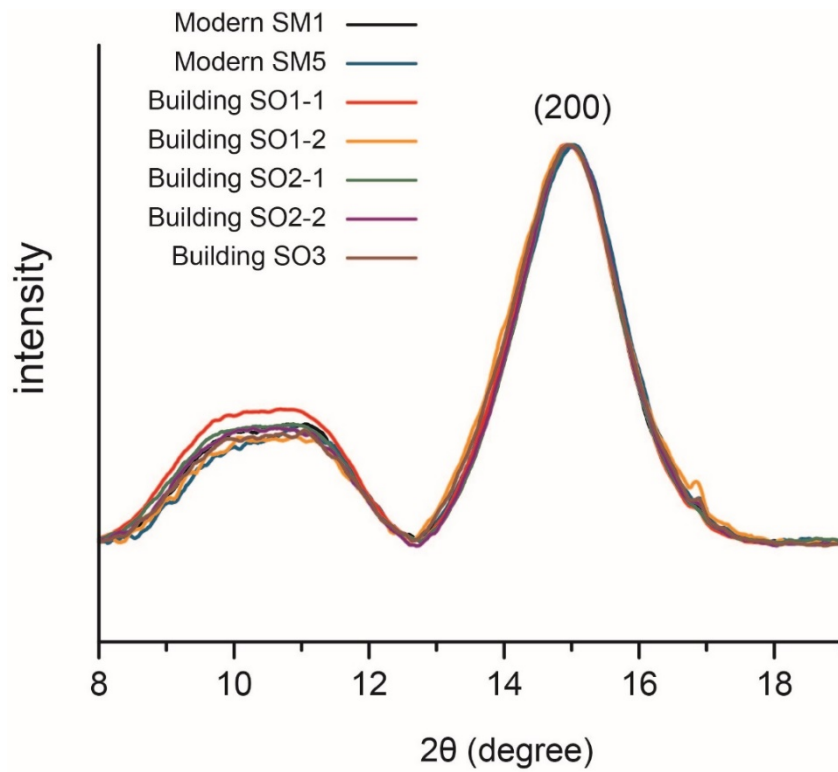


圖 S-20 歷史建築和現代雲杉的 (200) X 光繞射峰

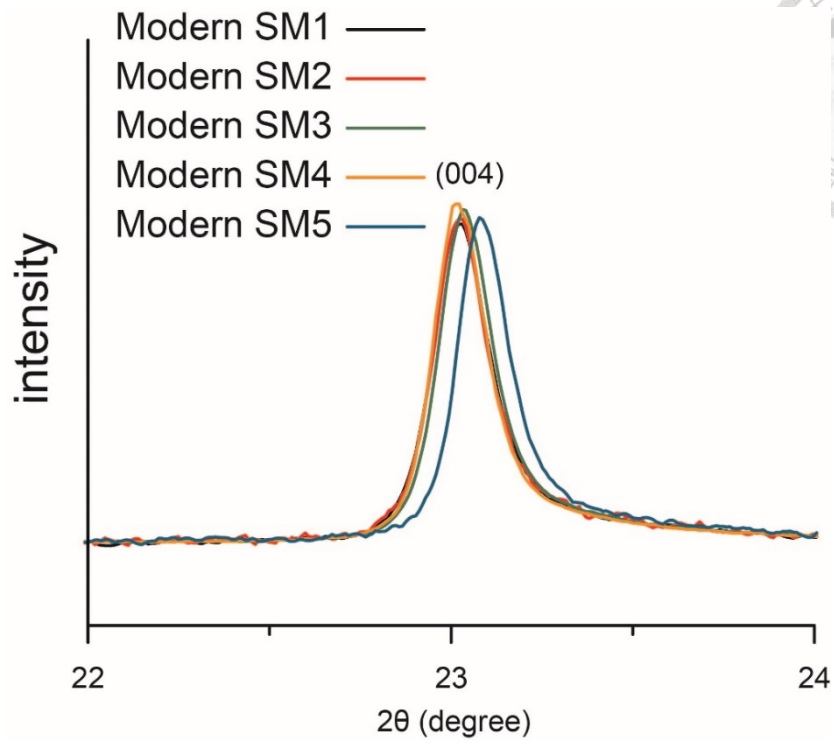


圖 S-21 現代雲杉的 (004) X 光繞射峰

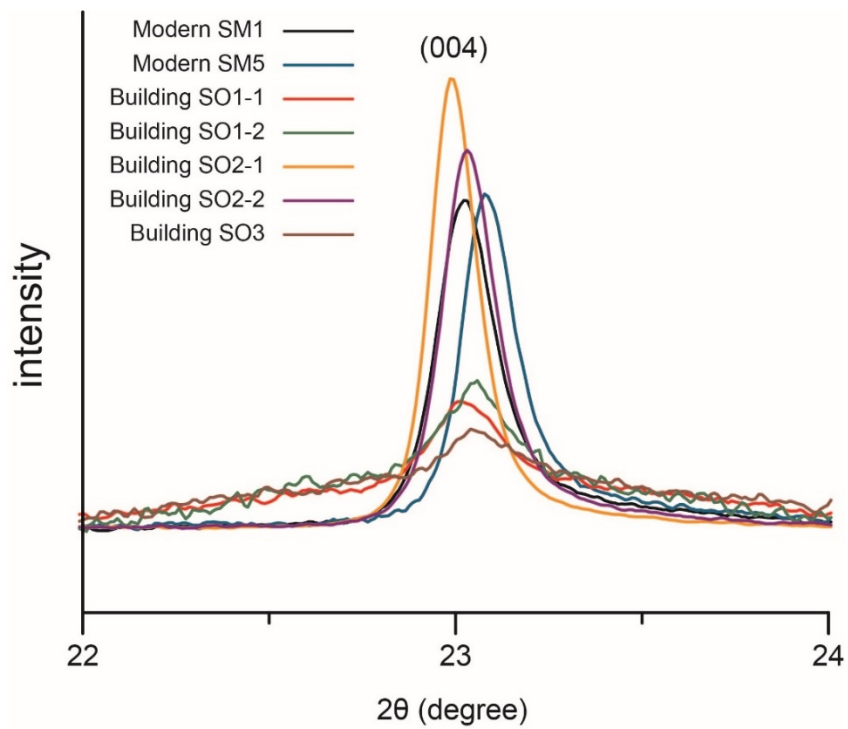


圖 S-22 歷史建築和現代雲杉的 (004) X 光繞射峰

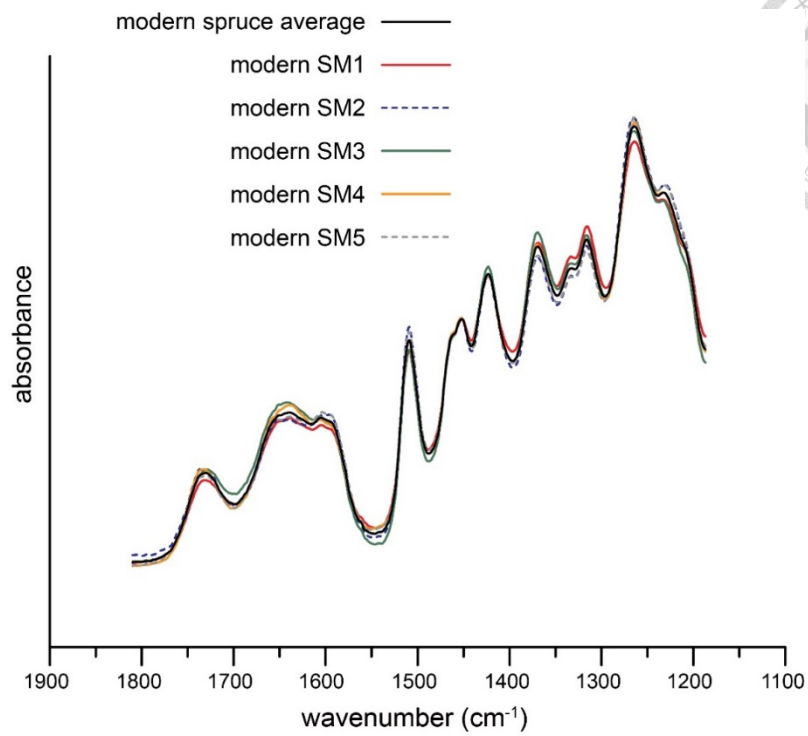


圖 S-23 現代雲杉及平均後的 ATR-FTIR 光譜

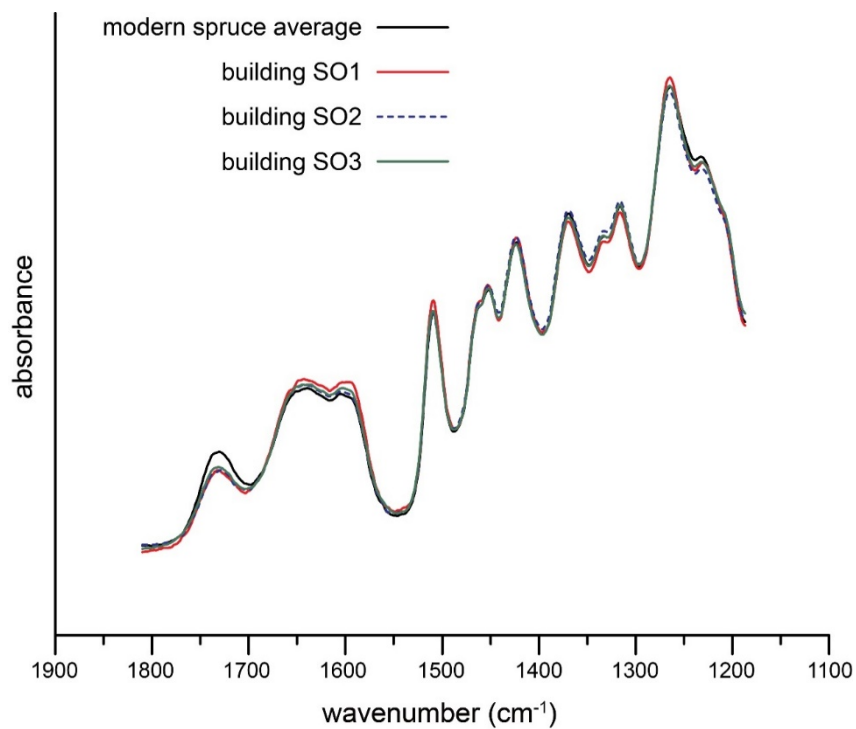


圖 S-24 古建築及現代雲杉平均的 ATR-FTIR 光譜

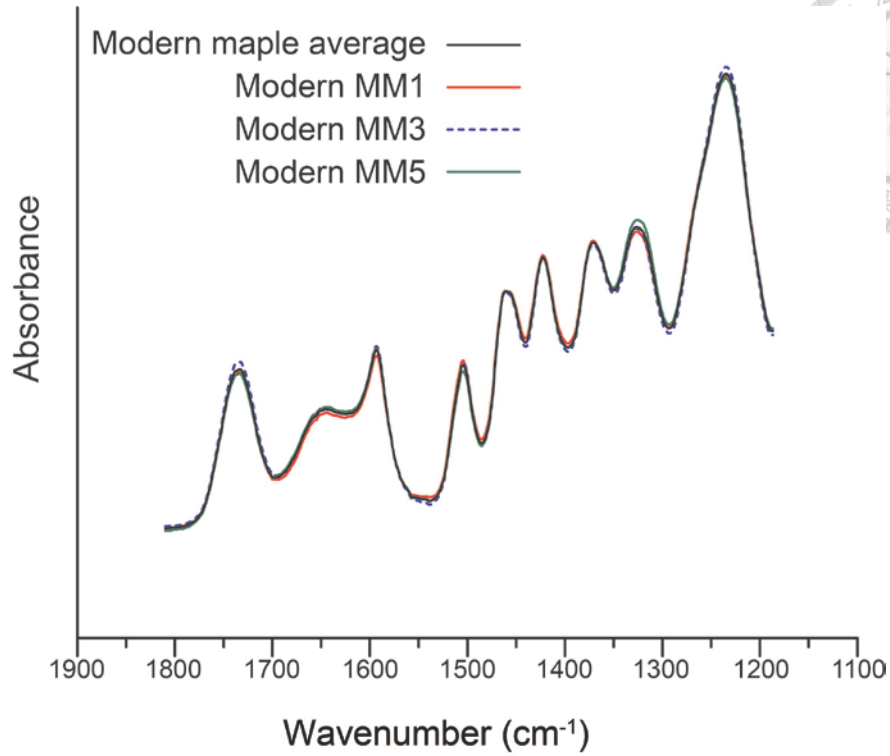


圖 S-25 現代楓木及平均後的 ATR-FTIR 光譜

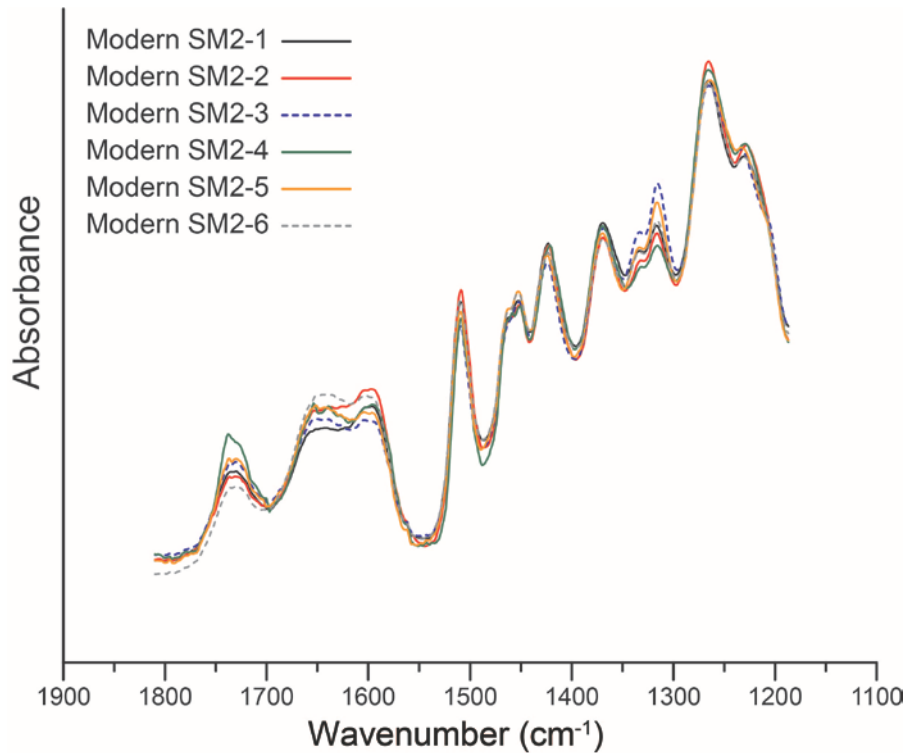


圖 S-26 現代雲杉 (SM2) 重複量測的 ATR-FTIR 光譜

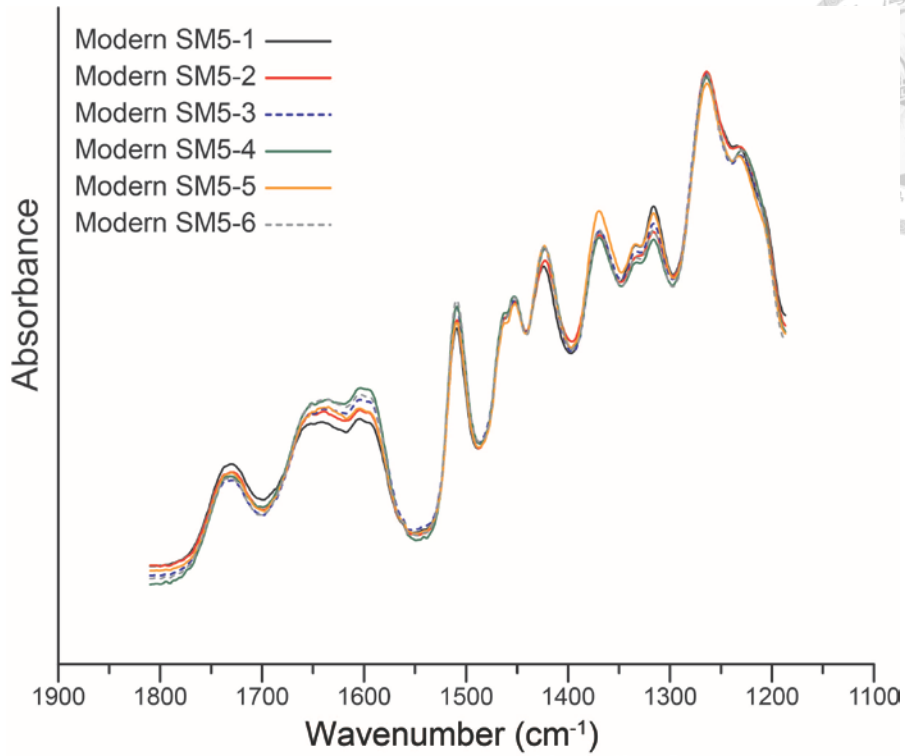


圖 S-27 現代雲杉 (SM5) 重複量測的 ATR-FTIR 光譜

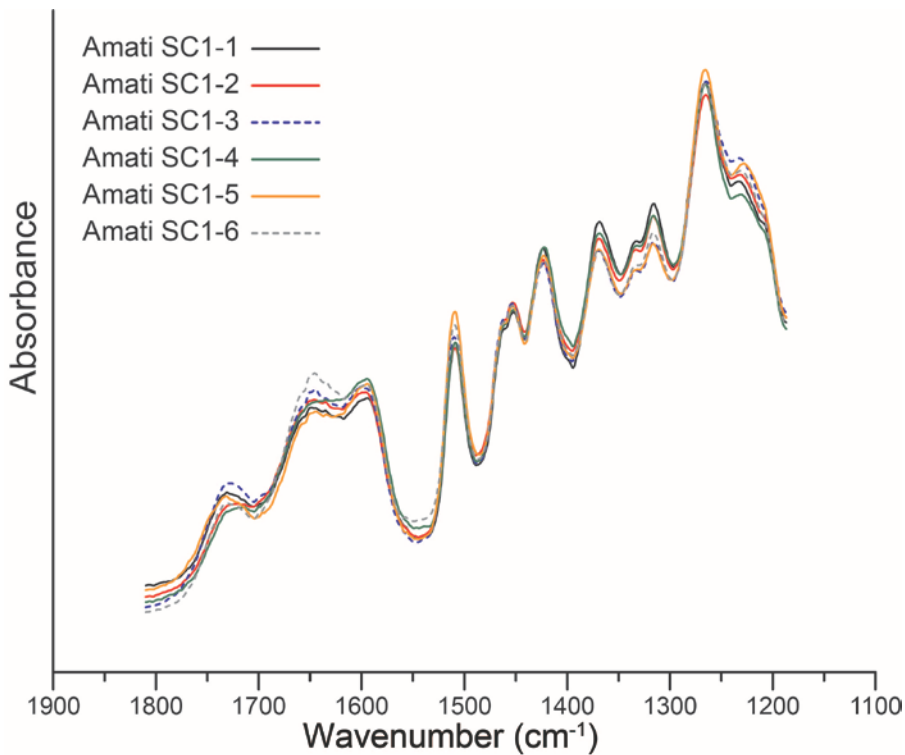


圖 S-28 阿瑪蒂雲杉 1619 (SC1) 重複量測的 ATR-FTIR 光譜

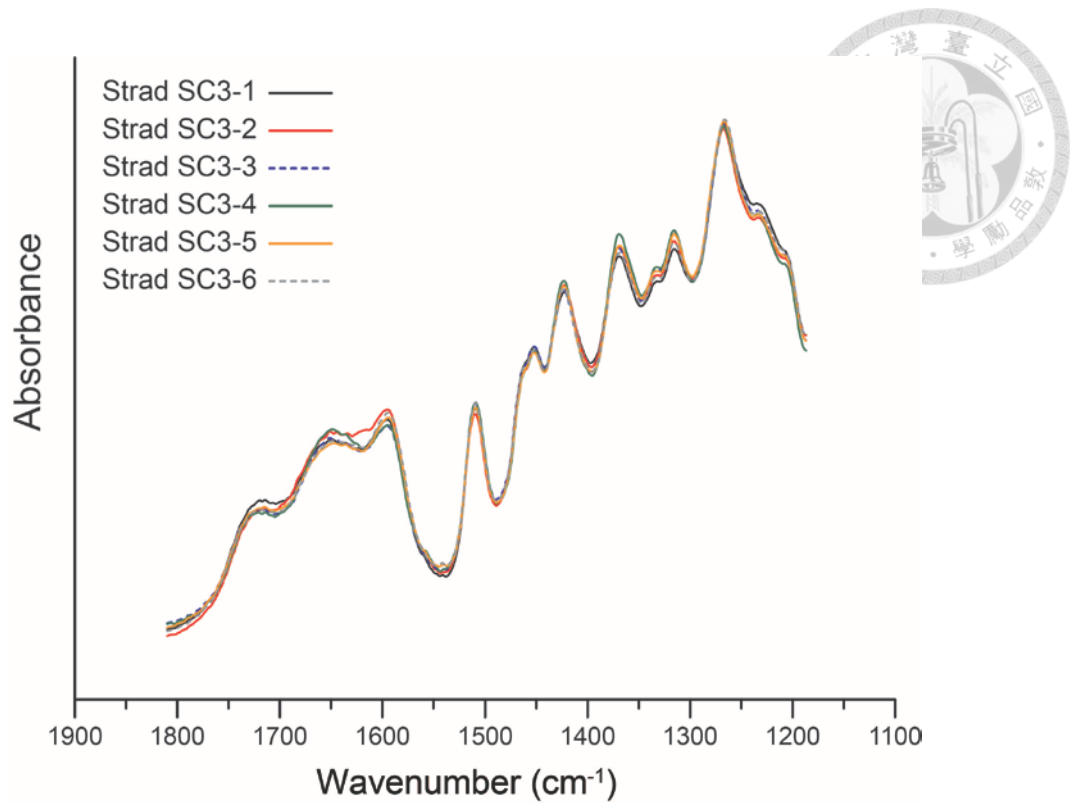


圖 S-29 史特拉底瓦里雲杉 1709 (SC3) 重複量測的 ATR-FTIR 光譜

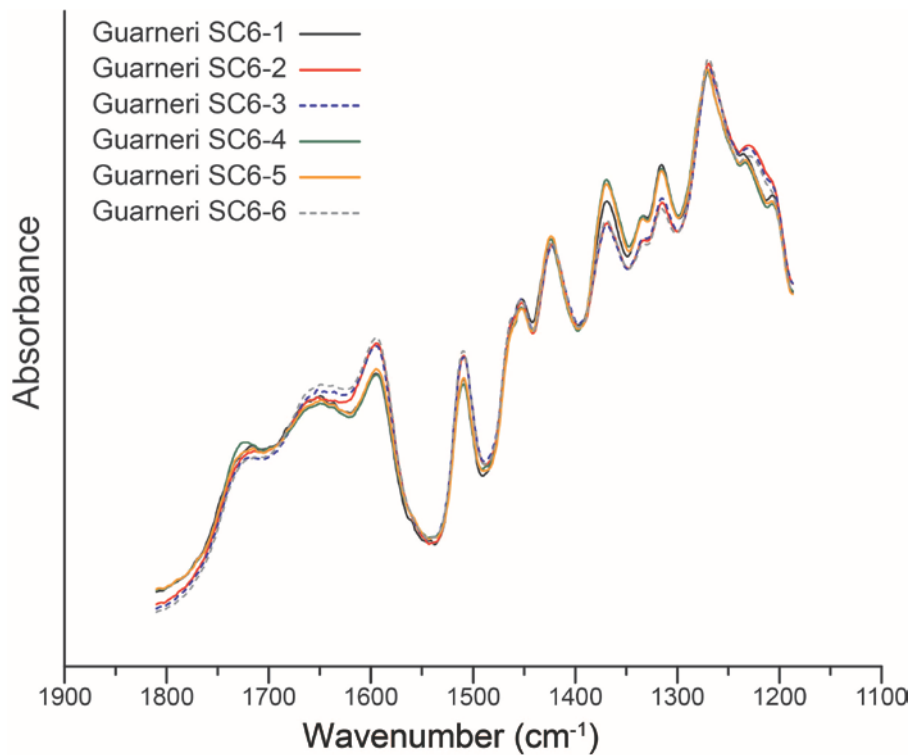


圖 S-30 瓜奈里雲杉 1740 (SC6) 重複量測的 ATR-FTIR 光譜

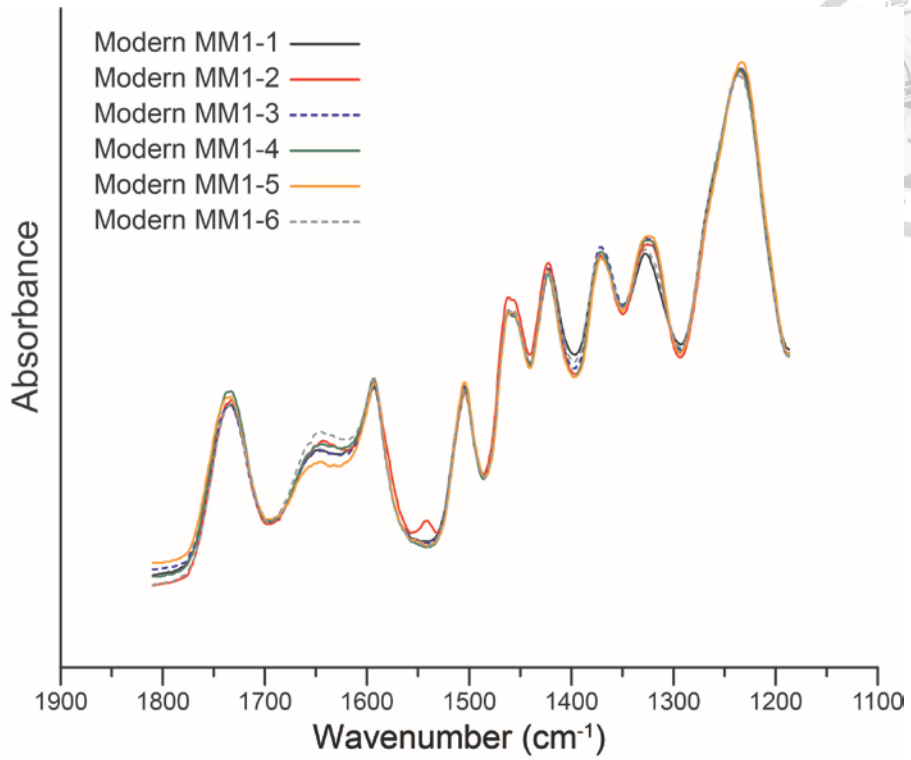


圖 S-31 現代楓木 (MM1) 重複量測的 ATR-FTIR 光譜

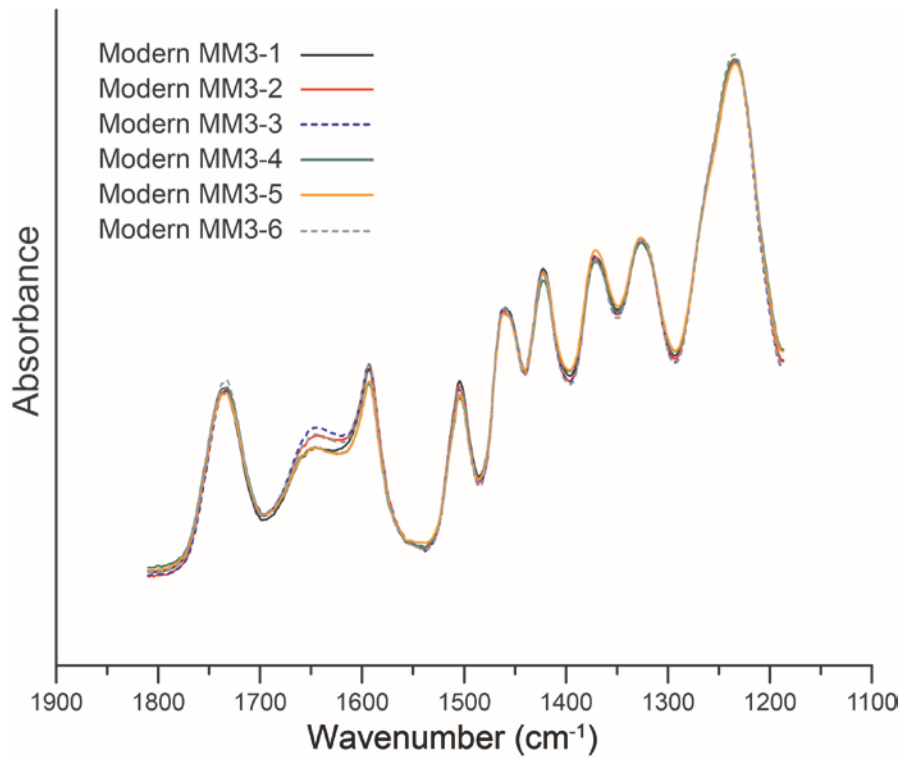


圖 S-32 現代楓木 (MM3) 重複量測的 ATR-FTIR 光譜

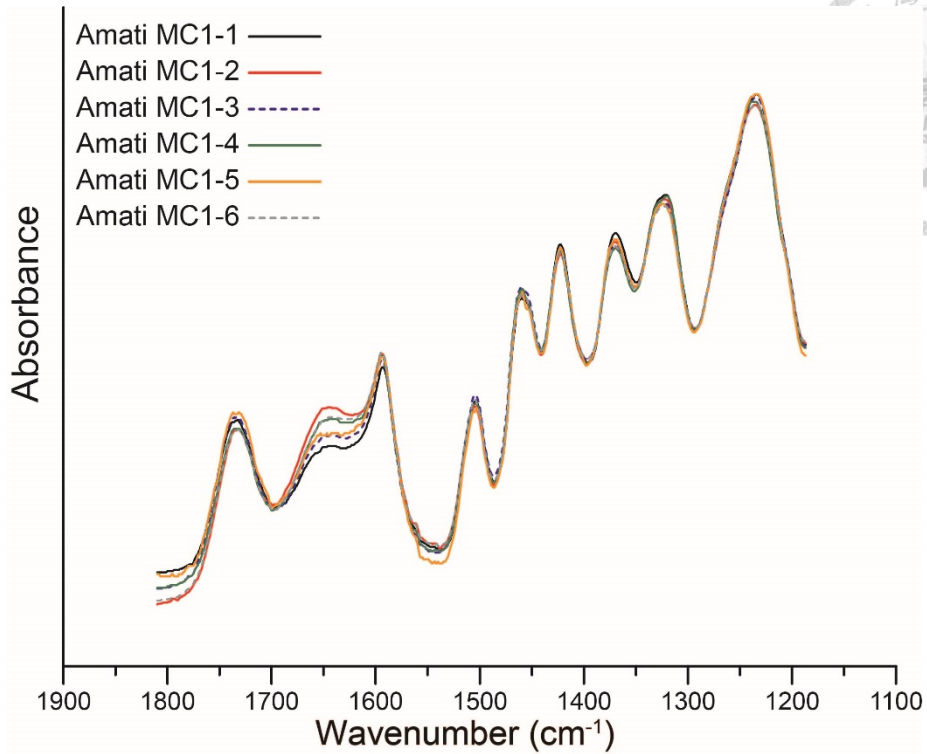


圖 S-33 阿瑪蒂楓木 1619 (MC1) 重複量測的 ATR-FTIR 光譜

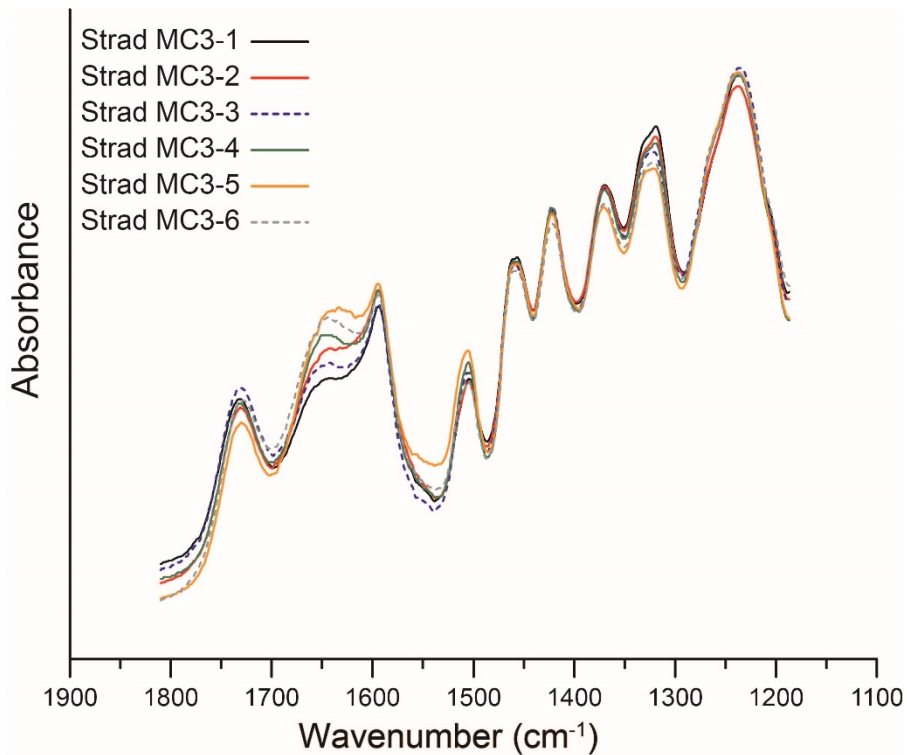


圖 S-34 史特拉底瓦里楓木 1717 (MC3) 重複量測的 ATR-FTIR 光譜

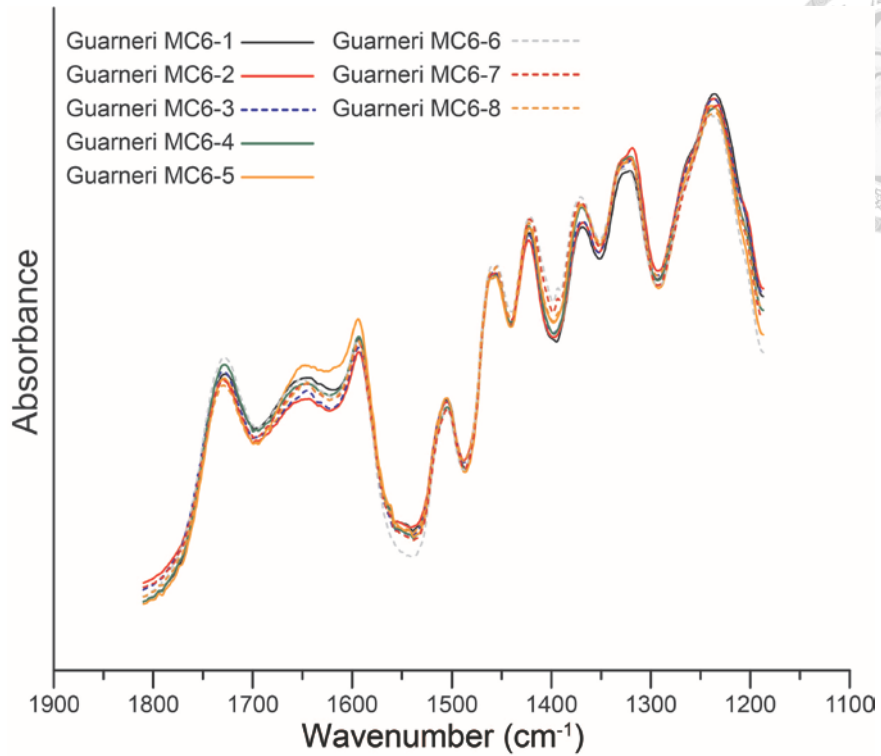


圖 S-35 瓜奈里楓木 1741 (MC6) 重複量測的 ATR-FTIR 光譜

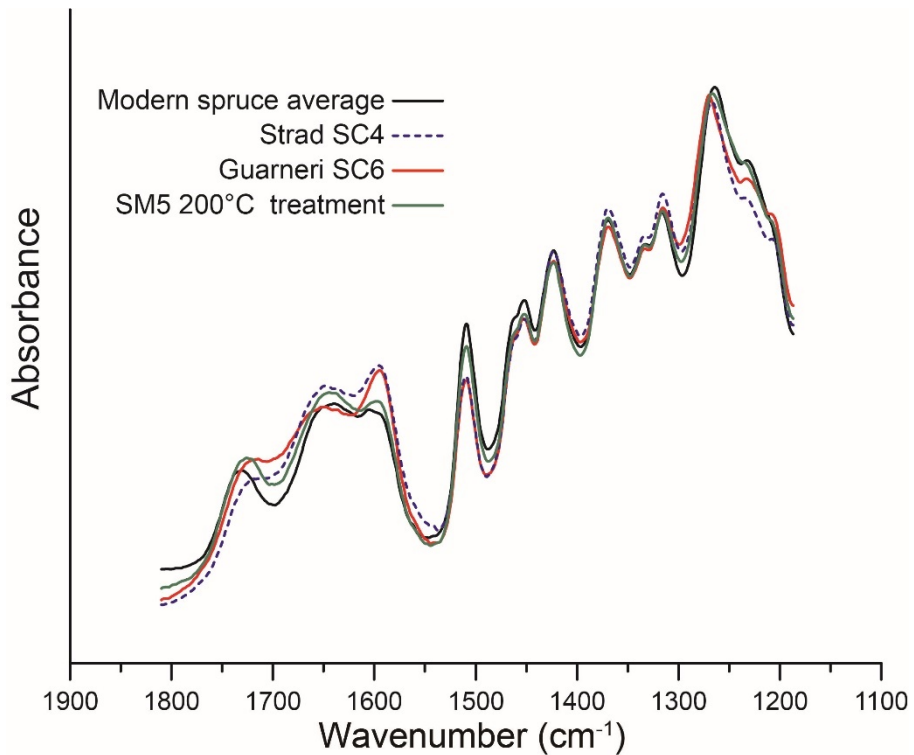


圖 S-36 克里蒙納名琴及加熱處理後現代雲杉的 ATR-FTIR 光譜

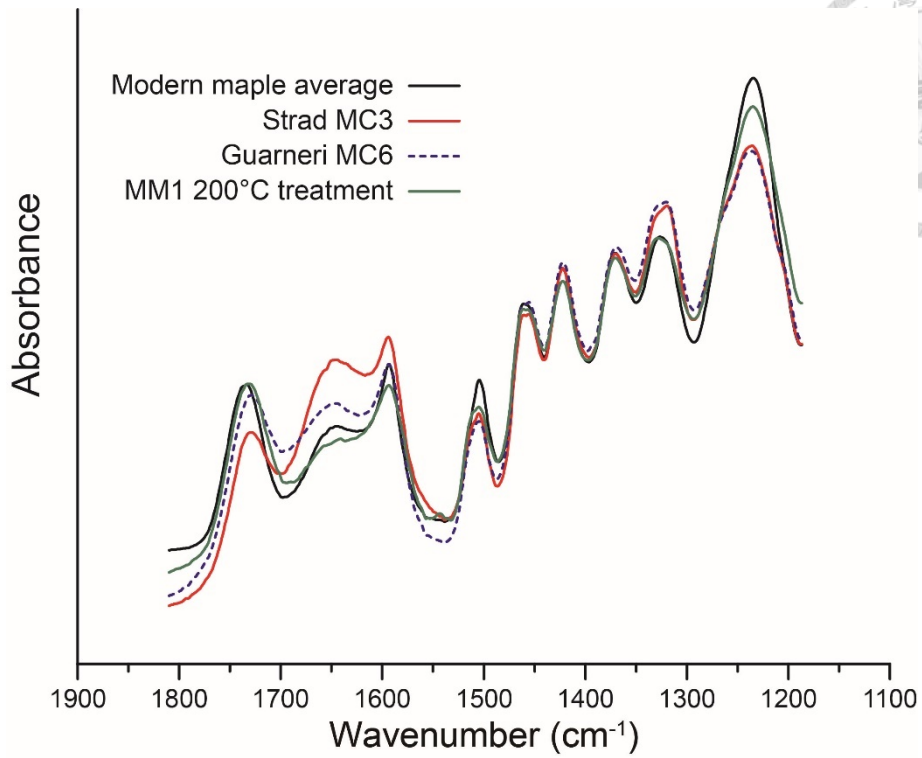


圖 S-37 克里蒙納名琴及加熱處理後現代楓木的 ATR-FTIR 光譜

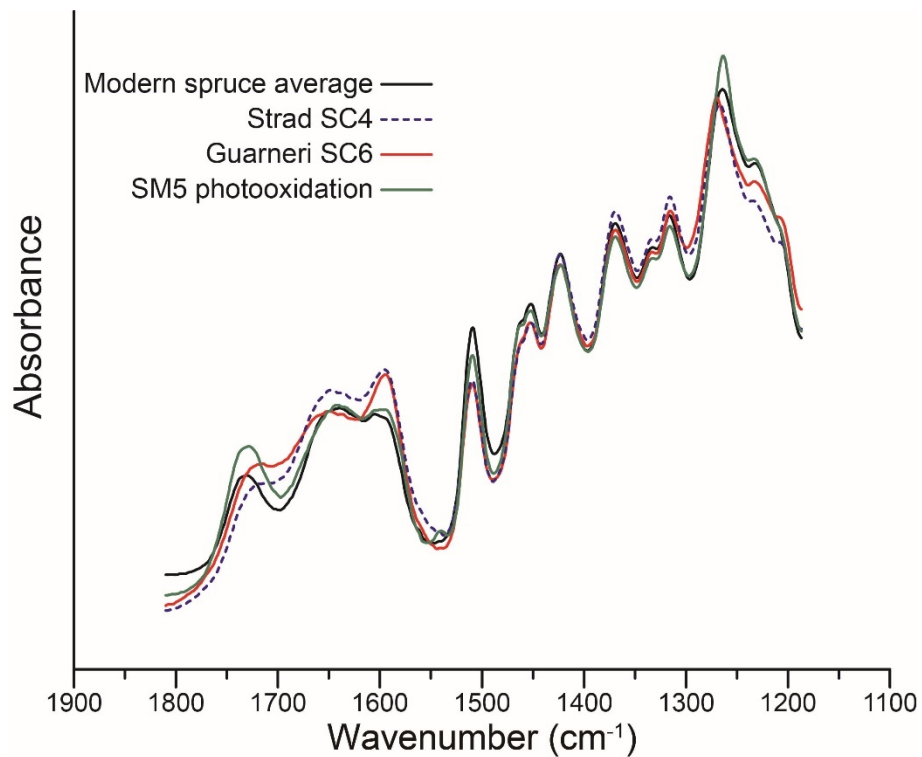


圖 S-38 克里蒙納名琴及光氧化後現代雲杉的 ATR-FTIR 光譜

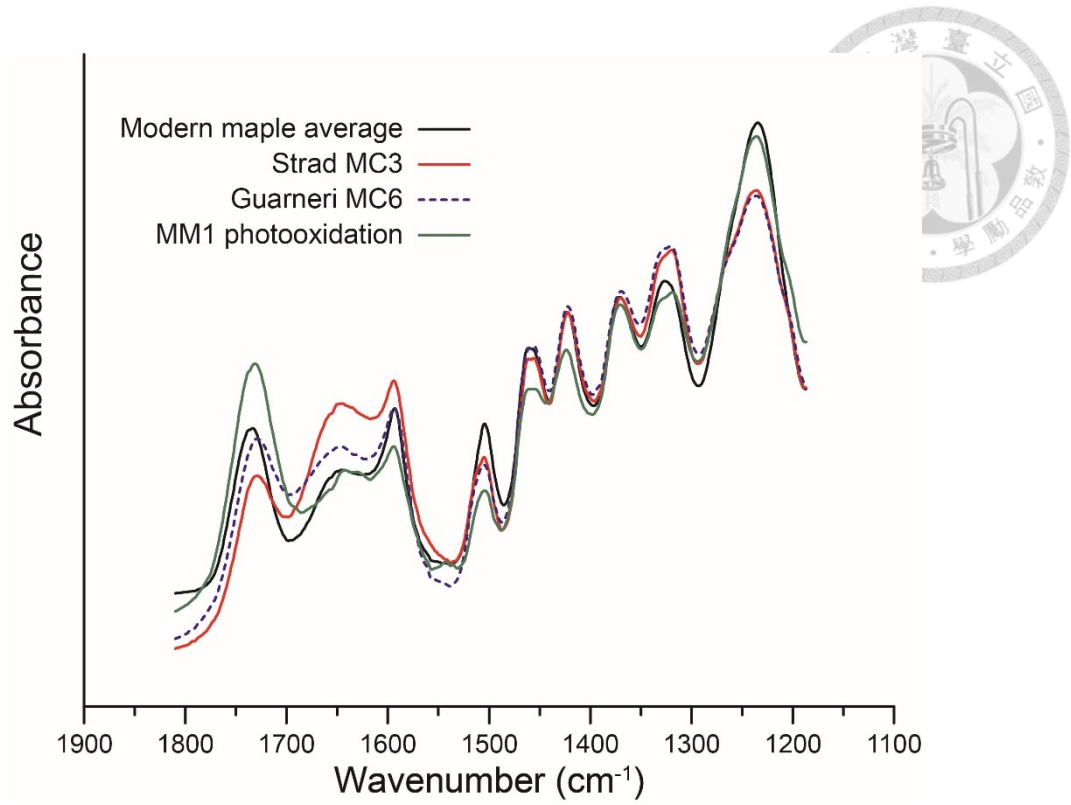


圖 S-39 克里蒙納名琴及光氧化後現代楓木的 ATR-FTIR 光譜

表 S-1 克里蒙納名琴及古歐洲小提琴雲杉的 ICP-MS 量測結果

	SA1	SA2	SA3	SA4	SC1	SC2	SC3	SC4	SC5	SC6
Al	5.3E+0	4.2E+0	1.2E+0	2.1E+0	1.4E+1	5.2E+0	4.6E-1	2.5E+1	8.6E+0	1.2E+3
As	5.9E-1	2.0E+0	7.8E-1	1.3E+0	ND	ND	ND	ND	ND	ND
B	1.0E+1	1.9E+1	2.3E+1	2.3E+1	6.4E+1	9.7E+0	2.8E+1	6.9E+1	1.6E+1	4.0E+1
Ba	5.8E+0	5.5E+0	1.2E+1	7.3E+0	2.1E+1	5.9E+0	1.7E+1	2.8E+1	2.1E+1	2.0E+1
Ca	1.3E+3	1.3E+3	9.7E+2	9.5E+2	7.8E+2	6.3E+2	1.8E+3	1.4E+3	1.6E+3	6.2E+3
Cd	1.2E-1	1.5E-1	ND	1.5E-1		1.5E-1	8.7E-1		8.1E-1	4.4E-1
Cl	1.8E+3	1.8E+3	1.7E+3	1.2E+3	3.3E+3	1.4E+2	1.7E+3	7.2E+3	7.4E+2	1.3E+3
Cr	5.5E-1	1.2E+0	2.7E-1	4.4E-1	6.3E-2	1.4E+0	5.9E-1	1.4E+0	1.3E+0	3.6E+0
Cu	6.0E+0	9.4E+0	9.2E-1	4.5E+0	1.5E+1	1.3E+0	5.9E+0	2.0E+1	4.4E+0	6.2E+0
Fe	1.3E+1	2.0E+1	5.1E+0	2.7E+0	4.0E+1	5.0E+1	3.8E+1	9.0E+1	5.4E+1	1.4E+2
Ge										
Hg	2.0E+0	2.4E+0	6.6E+0	1.6E+0	1.7E-1	ND	ND	ND	1.0E+0	4.0E-1
K	2.8E+3	4.3E+3	9.8E+2	2.0E+3	1.4E+3	3.7E+2	1.3E+3	4.1E+3	9.3E+2	1.0E+3
Li										
Mg	1.7E+2	1.7E+2	1.1E+2	1.5E+2	1.7E+2	6.3E+1	9.7E+1	1.9E+2	1.9E+2	8.2E+2
Mn	2.1E+1	2.7E+1	1.7E+2	2.0E+2	9.8E+1	6.2E+1	8.6E+1	6.8E+1	3.0E+1	1.1E+2
Na	3.3E+3	3.5E+3	1.9E+3	1.9E+3	1.7E+3	1.9E+2	9.7E+2	1.3E+4	8.3E+2	1.5E+3
Ni	ND	ND	ND	1.5E+0	2.6E-1	ND	1.2E+0	8.9E-1	ND	1.1E+0
P	1.2E+2	7.9E+1	4.0E+1	5.6E+1	2.3E+2	9.0E+1	4.5E+2	2.6E+2	1.5E+2	4.3E+2
Pb	1.9E+1	3.9E+1	1.8E+0	5.3E+0	1.4E+0	ND	ND	1.8E+1	1.5E+0	ND
S	1.5E+2	2.8E+2	1.0E+2	1.5E+2	2.9E+2	1.5E+2	7.4E+2	3.5E+2	2.7E+2	1.0E+3
Sb	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	7.7E-2	ND	ND
Se	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Si	5.3E+2	7.8E+2	3.9E+2	5.6E+2	1.5E+2	5.5E+2	2.3E+3	3.0E+2	8.6E+2	4.1E+3
Sn	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.8E+0	ND	ND
Sr	5.3E+0	6.6E+0	5.8E+0	2.7E+0	8.9E+0	3.4E+0	2.6E+0	5.7E+0	2.5E+1	1.4E+1
Ti	ND	ND	ND	ND	1.1E+0	ND	2.6E-1	7.3E+0	ND	3.4E+1
Zn	4.5E+1	4.6E+1	5.4E+0	9.3E+1	6.6E+0	3.9E+0	3.9E+1	7.7E+1	1.2E+1	8.5E+0
Zr	1.3E+0	8.8E-1	ND	5.7E-1	ND	4.3E+0	3.1E+0	ND	1.8E+1	5.5E+0
Analytical batch	4	4	4	4	2	4	4	2	4	4

備註：空白代表該次未測量此元素；ND 代表為偵測到此元素；濃度單位為 ppm

表 S-2 現代及古建築雲杉的 ICP-MS 量測結果

	SM1	SM3	SM4	SM5	SO1	SO2	SO3
Al	2.8E+0	3.0E+0	3.9E+0	3.8E+0	ND	1.9E+0	9.3E+0
As	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
B	3.7E+0	6.3E+0	1.8E+0	4.2E+0	3.4E+0	3.2E+0	3.1E+0
Ba	1.8E+1	1.5E+1	8.4E+0	6.9E+0	4.8E+0	1.4E+1	8.2E+0
Ca	1.4E+3	1.2E+3	2.0E+3	1.5E+3	3.1E+2	3.4E+2	1.1E+3
Cd	ND						
Cl	1.9E+2	1.1E+3	1.2E+3	1.5E+3	1.9E+3	2.1E+3	1.7E+3
Cr	ND	ND	2.0E+0	ND	ND	ND	ND
Cu	9.8E-1	1.5E-1	1.1E+0	ND	ND	ND	2.3E-1
Fe	9.5E+0	2.8E+1	1.1E+1	1.5E+1	6.1E+0	3.5E+0	4.5E+0
Ge							
Hg	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
K	2.8E+2	2.9E+2	3.1E+2	3.1E+2	3.9E+2	4.0E+2	5.8E+2
Li							
Mg	6.4E+1	5.5E+1	1.1E+2	1.1E+2	1.5E+2	9.2E+1	9.9E+1
Mn	5.8E+1	5.2E+1	2.6E+1	2.8E+1	1.7E+1	6.3E+1	8.6E+1
Na	3.2E+1	2.0E+1	3.8E+0	1.8E+1	1.8E+1	4.3E+1	1.3E+2
Ni	ND	5.9E-3	ND	ND	1.4E-2	2.6E-2	3.3E-2
P	1.1E+1	1.6E+2	2.0E+2	1.9E+2	1.7E+2	1.3E+2	2.3E+2
Pb	7.6E-1	ND	3.6E-1	ND	ND	5.6E-1	ND
S	1.2E+2	1.0E+2	2.1E+2	1.0E+2	1.0E+2	1.2E+2	3.1E+2
Sb	ND	7.2E-2	ND	1.2E-2	ND	ND	ND
Se	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3.4E+0
Si	5.1E+2	1.2E+2	2.3E+2	1.3E+2	1.4E+2	1.7E+2	1.4E+2
Sn	ND	6.1E-1	ND	2.8E-1	ND	ND	ND
Sr	3.9E+0	3.9E+0	2.6E+0	2.4E+0	3.5E+0	5.1E+0	3.9E+0
Ti	ND	2.9E+0	ND	3.3E-1	ND	1.2E-1	1.8E-1
Zn	1.3E+1	1.1E+1	1.5E+1	1.2E+1	ND	3.4E+0	1.0E+1
Zr	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Analytical batch	4	2	3	2	2	2	2

備註：空白代表該次未測量此元素；ND 代表為偵測到此元素；濃度單位為 ppm

表 S-3 克里蒙納名琴楓木的 ICP-MS 量測結果

	MC1	MC1	MC3	MC3	MC4-left	MC4-ight	MC4-ight	MC5	MC6
Al	1.8E+1	2.3E+1	4.5E+1	2.3E+1	3.1E+0	3.2E+0	6.5E+0	7.2E+0	2.9E+3
As	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.3E+0	ND	ND
B	2.2E+1	4.3E+1	4.6E+1	5.4E+1	1.8E+1	1.1E+1	1.2E+1	4.2E+1	3.4E+1
Ba	8.5E+0	1.5E+1	4.8E+0	3.8E+0	1.1E+0	9.1E-1	2.1E+0	8.7E-1	8.7E+0
Ca	2.8E+3	1.1E+3	2.6E+2	7.6E+2	1.4E+3	1.9E+3	3.5E+3	6.1E+2	3.3E+3
Cd									
Cl		2.9E+3		9.4E+3	1.4E+4		5.0E+3	3.5E+3	
Cr	9.0E-1	2.2E+0	1.5E+0	2.6E-1	ND	ND	1.4E-1	ND	6.7E+0
Cu	5.8E+0	2.0E+0	6.4E+1	1.2E+2	5.0E+0	6.0E+0	1.3E+1	4.5E+0	5.2E+1
Fe	9.5E+1	4.3E+1	1.4E+2	1.0E+2	1.2E+1	2.5E+2*	6.0E+1	1.8E+1	1.2E+2
Ge	ND		ND			ND			ND
Hg	ND	ND	ND	9.1E-1	1.8E+0	ND	1.1E+0	2.2E-1	ND
K	1.0E+3	2.5E+3	4.2E+3	5.0E+3	4.8E+3	4.3E+3	5.7E+3	1.4E+3	5.7E+2
Li	ND		ND			ND			ND
Mg	2.7E+2	3.1E+2	3.2E+2	3.8E+2	1.6E+2	1.1E+2	2.6E+2	3.9E+2	8.2E+1
Mn	6.6E+0	9.7E+0	1.2E+1	8.9E+0	3.0E+0	4.2E+0	3.7E+0	4.6E+0	6.2E+0
Na	4.7E+2	7.7E+2	4.3E+3	1.1E+4	3.1E+3	3.1E+3	3.8E+3	2.3E+2	6.1E+2
Ni	ND	2.5E-1	2.1E+1	1.8E+1	1.4E-1	ND	3.2E-1	5.0E-1	2.3E+0
P	2.2E+2	3.3E+2	2.1E+2	3.5E+2	2.6E+2	1.5E+2	2.7E+2	2.3E+2	4.7E+2
Pb	2.8E+0	4.5E+0	3.5E+1	2.1E+1	1.8E+0	4.2E+0	4.1E+0	9.0E-1	1.6E+1
S		3.5E+2		3.7E+2	2.3E+2		6.9E+2	1.5E+2	
Sb	ND	7.2E-2	ND	1.0E-1	ND	ND	ND	ND	ND
Se	ND	1.4E+0	ND	ND	4.4E-1	ND	ND	ND	ND
Si		2.5E+2		2.2E+2	2.5E+2		2.7E+2	2.3E+2	
Sn	5.0E+0	ND	2.8E+0	4.7E-1	ND	7.1E-2	ND	ND	1.8E+0
Sr	4.8E+0	7.1E+0	6.8E+0	4.9E+0	4.1E+0	3.4E+0	9.1E+0	1.9E+0	1.5E+1
Ti	2.4E-1	1.1E+0	2.3E+0	1.1E+0	6.6E-1	6.2E-1	1.6E+0	1.1E+0	2.4E+0
Zn	3.0E+1	2.1E+1	6.4E+1	2.5E+1	1.2E+1	1.6E+1	3.5E+1	ND	1.2E+2
Zr	ND	ND	3.4E-1	ND	ND	ND	ND	ND	4.0E+1
Analytical batch	1	2	1	2	2	1	3	2	1

備註：空白代表該次未測量此元素；ND 代表為偵測到此元素；濃度單位為 ppm

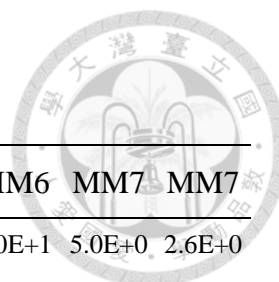


表 S-4 現代楓木的 ICP-MS 量測結果

	MM1	MM2	MM2	MM3	MM4	MM5	MM6	MM6	MM7	MM7
Al	1.8E+0	5.9E+0	1.4E+0	2.6E+0	2.0E+0	2.3E+0	2.9E+0	1.0E+1	5.0E+0	2.6E+0
As	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
B	4.1E+0	2.2E+0	2.6E+0	1.9E+0	5.1E+0	2.7E+0	2.7E+0	4.0E+0	5.4E+0	8.2E+0
Ba	5.6E-1	4.2E-1	4.8E-1	4.6E-1	1.6E+0	8.2E-1	2.5E+0	3.1E+0	2.7E+0	3.7E+0
Ca	5.3E+2	1.1E+3	1.5E+3	1.0E+3	2.2E+3	2.1E+3	1.0E+3	1.8E+3	1.2E+3	1.4E+3
Cd										
Cl	1.2E+3		9.4E+2		1.3E+3	1.1E+3		1.0E+3		1.5E+3
Cr	ND	ND	5.5E-2	ND	ND	1.4E-1	ND	ND	ND	ND
Cu	7.8E-1	1.1E+0	4.7E-1	2.0E+0	1.4E+0	8.3E-1	1.8E+0	1.5E+0	1.8E+0	1.4E+0
Fe	8.3E+0	1.1E+1	6.9E+0	7.1E+0	1.2E+1	1.0E+1	7.0E+0	5.4E+0	1.5E+1	4.3E+0
Ge		ND		ND			ND		ND	
Hg	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
K	7.0E+2	6.5E+2	8.3E+2	4.5E+2	2.4E+3	1.4E+3	1.1E+3	1.4E+3	5.2E+2	1.3E+3
Li		ND		ND			ND		ND	
Mg	3.9E+2	4.1E+2	4.9E+2	3.2E+2	4.9E+2	3.1E+2	2.8E+2	3.6E+2	2.9E+2	4.3E+2
Mn	3.6E+0	2.3E+0	2.5E+0	1.5E+0	4.3E+0	3.3E+0	8.9E+0	1.2E+1	1.3E+1	1.6E+1
Na	5.8E+1	1.9E+1	1.9E+1	9.3E+0	2.3E+1	1.6E+1	6.6E+0	4.2E+0	2.8E+1	2.6E+1
Ni	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3.8E-1	ND	6.9E-1
P	1.5E+2	1.6E+2	1.0E+2	1.0E+2	2.5E+2	2.0E+2	2.1E+2	1.6E+2	1.7E+2	1.7E+2
Pb	2.0E-1	8.8E-2	1.3E-1	7.2E-2	ND	2.5E-1	2.2E-2	ND	2.1E-1	9.4E-2
S	1.4E+2		9.2E+1		7.8E+1	2.7E+2		6.7E+1		1.0E+2
Sb	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	9.5E-2
Se	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Si	2.2E+2		1.0E+2		2.6E+2	1.9E+2		1.0E+2		1.3E+2
Sn	ND	4.3E-2	ND	1.9E-2	ND	ND	2.6E-2	ND	3.5E-2	7.4E-1
Sr	3.7E+0	8.5E-1	8.5E-1	5.6E-1	3.1E+0	1.1E+0	6.8E-1	3.8E+0	3.9E+0	5.1E+0
Ti	ND	4.3E-1	ND	1.6E-1	ND	ND	6.1E-1	2.3E-1	5.5E-1	4.8E-1
Zn	9.0E+0	6.8E+0	6.5E+0	6.3E+0	6.1E+0	5.1E+0	5.9E+0	6.8E+0	8.0E+0	5.9E+0
Zr	7.1E-1	ND	4.4E-1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	6.5E-1
Analytical batch	3	1	3	1	3	3	1	2	1	2

備註：空白代表該次未測量此元素；ND 代表為偵測到此元素；濃度單位為 ppm

表 S-5 古歐洲小提琴楓木的 ICP-MS 量測結果

	MA1	MA2	MA3	MA3	MA4	MA4	MA5
Al	5.6E+0	2.8E+0	2.7E+2	2.9E+0	4.0E+0	1.2E+0	5.7E-1
As	ND	1.8E-1	3.4E-1	3.3E-1	ND	ND	ND
B	9.2E+0	8.3E+0	2.1E+1	2.2E+1	7.8E+0	7.8E+0	8.8E+0
Ba	1.0E+1	3.3E+1	3.0E+0	2.8E+0	1.1E+0	2.1E+0	1.9E+1
Ca	8.5E+2	1.2E+3	1.1E+3	1.2E+3	1.6E+3	2.2E+3	1.1E+3
Cd	5.4E-2	ND	6.4E-2	ND			1.6E-1
Cl	3.9E+2	9.8E+2	9.8E+2	1.4E+3		1.7E+3	1.0E+3
Cr	1.8E-1	ND	3.0E-1	ND	ND	6.0E-2	3.2E-1
Cu	1.7E+0	1.3E+0	2.4E+0	1.5E-1	3.9E+0	2.2E+0	8.6E-1
Fe	1.3E+1	1.1E+1	1.2E+1	7.4E+0	1.8E+1	1.6E+1	7.8E+0
Ge					ND		
Hg	ND	ND	ND	ND	ND	5.8E-2	ND
K	1.4E+3	1.9E+3	6.7E+2	1.4E+3	7.1E+2	8.2E+2	1.5E+3
Li					ND		
Mg	4.2E+2	2.8E+2	7.7E+2	7.6E+2	4.8E+2	4.7E+2	2.6E+2
Mn	4.5E+1	1.1E+1	1.7E+1	1.5E+1	1.6E+0	1.4E+0	1.5E+1
Na	1.0E+3	7.4E+2	5.0E+2	6.7E+2	1.3E+2	2.0E+2	9.6E+2
Ni	ND	2.9E-1	8.4E-1	6.2E-1	ND	ND	2.1E-1
P	1.6E+2	1.5E+2	1.6E+2	3.2E+2	2.5E+2	2.2E+2	1.0E+2
Pb	1.5E+0	1.3E+0	7.4E-1	7.5E-1	2.1E+0	3.0E+0	1.1E+0
S	2.0E+2	1.9E+2	1.0E+2	2.3E+2		5.6E+2	1.0E+2
Sb	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Se	ND	1.9E-1	ND	ND	ND	ND	ND
Si	6.9E+2	5.4E+2	4.2E+2	6.4E+2		3.1E+2	3.6E+2
Sn	ND	ND	ND	ND	8.6E-2	ND	ND
Sr	4.2E+0	6.5E+0	4.9E+0	4.7E+0	6.7E+0	4.4E+0	3.8E+0
Ti	ND	ND	ND	8.4E-2	5.6E-1	ND	ND
Zn	3.1E+0	2.5E+0	4.5E+0	2.6E+0	4.2E+1	8.5E+0	2.7E+0
Zr	1.9E+0	9.7E-1	5.8E-1	4.4E+0	ND	ND	7.8E-1
Analytical batch	4	4	4	5	1	3	4

備註：空白代表該次未測量此元素；ND 代表為偵測到此元素；濃度單位為 ppm

表 S-6 1575A 標準品的 ICP-MS 量測結果

Analytical batch	1575a	1575a	1575a	1575a	成分參考值
	2	3	4	5	
Al	5.7E+2	5.9E+2	5.3E+2	5.7E+2	5.8E+2
As	ND	ND	ND	3.8E-2	3.9E-2
B	1.1E+1	9.0E+0	9.6E+0	9.0E+0	9.6E+0
Ba	5.3E+0	5.5E+0	5.7E+0	6.1E+0	6.0E+0
Ca	2.6E+3	2.4E+3	2.4E+3	2.6E+3	2.5E+3
Cd			2.2E-1	2.2E-1	2.3E-1
Cl	1.3E+3	1.1E+3	4.1E+2	5.4E+2	4.2E+2
Cr	ND	2.9E-1	4.4E-1	5.3E-1	3.3E-1
Cu	3.1E+0	3.1E+0	2.8E+0	2.8E+0	2.8E+0
Fe	3.7E+1	4.2E+1	4.4E+1	4.6E+1	4.6E+1
Ge					
Hg	3.8E-2	4.1E-2	3.7E-2	ND	4.0E-2
K	4.3E+3	4.3E+3	4.0E+3	4.2E+3	4.2E+3
Li					
Mg	1.0E+3	1.1E+3	1.0E+3	1.0E+3	1.1E+3
Mn	4.9E+2	4.8E+2	4.6E+2	4.7E+2	4.9E+2
Na	5.9E+1	5.9E+1	6.4E+1	6.2E+1	6.3E+1
Ni	1.3E+0	1.4E+0	1.5E+0	1.4E+0	1.5E+0
P	9.4E+2	1.0E+3	1.0E+3	1.1E+3	1.1E+3
Pb	1.1E-1	1.5E-1	1.7E-1	1.7E-1	1.7E-1
S	1.5E+2	1.4E+2	6.9E+1	6.3E+1	
Sb	ND	ND	ND	ND	
Se	ND	ND	ND	ND	9.9E-2
Si	6.9E+2	6.5E+2	5.4E+2	6.9E+2	
Sn	ND	ND	ND	ND	
Sr	7.0E+0	6.7E+0	6.3E+0	6.3E+0	
Ti	1.6E+0	1.0E+0	8.7E-1	3.2E+0	
Zn	3.7E+1	3.4E+1	3.6E+1	3.9E+1	3.8E+1
Zr	ND	5.5E-1	1.4E+0	1.1E+1	

備註：空白代表該次未測量此元素；ND 代表為偵測到此元素；濃度單位為 ppm

表 S-7 人為處理雲杉的 ICP-MS 量測結果

Element	SM5 + 0.1% oak ash	SM5 + Ca(OH) ₂ pH 11	SM5 + 5% NaCl	SM5 soaked in water	SM5 + 2% K ₂ CO ₃	SM5 + KOH pH 11.5	Oak ash*	Oak ash soluble part
Al	3.9E+1	1.2E+0	ND	4.9E-1	4.1E+0	2.0E+0	1.1E+4	3.7E+2
As	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.4E+0	ND
B	6.2E+0	4.7E+0	3.5E+1	9.8E-1	1.7E+0	1.5E+0	2.1E+2	1.7E+2
Ba	2.2E+1	2.6E+0	4.0E+0	7.7E+0	6.0E+0	7.5E+0	5.6E+2	3.9E+1
Ca	3.3E+3	5.5E+3	9.6E+2	4.2E+2	2.3E+2	8.5E+2	8.3E+4	8.8E+3
Cd	9.5E-2	ND	ND	ND	ND	ND		3.1E-2
Cl	2.3E+2	5.6E+1	2.4E+2	2.8E+2	4.3E+2	3.6E+2	1.9E+2	6.1E+2
Cr	5.1E-1	3.3E-1	1.6E-1	1.9E-1	5.3E-2	ND	2.9E+0	4.7E+0
Cu	1.6E+0	1.1E+0	7.7E-1	2.9E-1	2.6E+0	5.8E-1	9.4E+1	1.1E+1
Fe	3.9E+1	3.0E+1	9.3E+0	6.3E+1	4.3E+1	7.7E+0	3.2E+3	6.6E+0
Ge								
Hg	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
K	3.4E+2	5.1E+1	2.4E+1	1.6E+2	1.6E+4	3.6E+3	1.1E+5	4.0E+5
Li								
Mg	2.7E+2	8.6E+1	2.6E+0	8.1E+1	5.4E+0	8.6E+1	2.8E+4	1.9E+3
Mn	2.9E+1	1.7E+1	4.6E-2	2.3E+1	2.1E+1	2.4E+1	4.6E+3	1.6E+0
Na	4.9E+1	2.4E+1	2.0E+3	2.4E+0	9.4E-1	8.9E+0	6.0E+3	2.0E+4
Ni	ND	ND	ND	1.6E+0	2.0E-1	ND	7.9E+0	6.3E-1
P	3.8E+1	3.5E+1	2.4E+1	1.9E+2	9.8E+1	1.2E+2	7.8E+3	5.4E+2
Pb	8.1E-1	4.5E-1	1.6E+0	ND	2.9E-1	2.3E-1	4.7E+0	ND
S	1.9E+1	2.0E+2	2.2E+1	9.1E+1	8.9E+1	1.7E+2	7.8E+2	2.9E+2
Sb	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Se	1.1E+0	3.8E-1	ND	ND	ND	ND	6.3E-1	ND
Si	8.8E+2	8.3E+2	9.1E+2	8.3E+2	4.5E+2	4.7E+2	5.7E+2	1.2E+3
Sn	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Sr	2.0E+1	4.6E+0	5.2E-1	1.9E+0	5.4E-1	2.1E+0	9.6E+2	7.2E+1
Ti	4.0E-1	1.9E-1	ND	0.0E+0	2.5E-1	ND	5.9E+1	2.1E-1
Zn	1.3E+1	9.4E+0	ND	1.0E+1	7.0E+0	1.1E+1	2.4E+2	1.9E+0
Zr	ND	ND	ND	1.2E+0	7.9E-1	ND	6.0E+0	ND
Analytical batch	4	4	4	5	5	5	3	4

備註：空白代表該次未測量此元素；ND 代表為偵測到此元素；濃度單位為 ppm

0.1% oak ash 溶液 pH=10.4、2% K₂CO₃ 溶液 pH=11.6；*：未過濾之橡木灰

表 S-8 人為處理楓木的 ICP-MS 量測結果

Element	MM1 + 0.1 % oak ash solution	MM1 + 1% alum solution	MM1 + Ca(OH) ₂ pH 11	MM1 + 5% NaCl	MM1 soaked in water	MM1 + 2% K ₂ CO ₃	MM1 + KOH pH 11.5
Al	7.1E+1	6.7E+2	2.3E+1	2.4E-1	4.9E+0	1.7E+1	8.2E+0
As	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
B	9.0E+0	4.7E+0	6.9E+0	1.2E+2	1.9E+0	1.5E+0	2.6E+0
Ba	2.0E+1	6.8E-1	8.2E-1	3.1E+0	9.0E-1	4.1E+0	6.8E-1
Ca	3.5E+3	8.3E+2	4.0E+3	7.9E+2	9.0E+2	5.4E+2	1.2E+3
Cd	4.6E-1	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cl	5.1E+2	3.1E+2	6.4E+2	1.5E+3	5.1E+2	5.7E+2	5.1E+2
Cr	5.4E-1	7.3E-1	1.5E+0	ND	ND	ND	5.2E-2
Cu	2.1E+0	1.0E+0	2.3E+0	5.8E-1	7.2E-1	8.7E-1	3.4E-1
Fe	3.8E+1	4.4E+1	3.9E+1	1.1E+1	2.2E+1	1.8E+1	1.2E+1
Ge							
Hg	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
K	3.4E+2	9.0E+1	6.7E+1	1.9E+1	1.0E+2	1.3E+4	2.7E+3
Li							
Mg	3.7E+2	2.8E+0	1.0E+2	3.6E+0	2.0E+2	2.2E+1	2.4E+2
Mn	2.0E+1	1.7E-1	3.1E+0	8.0E-2	2.6E+0	2.6E+0	2.3E+0
Na	5.8E+1	2.2E+1	6.8E+1	4.4E+3	3.9E-1	2.2E+0	4.3E+0
Ni	ND	ND	ND	ND	2.3E-1	ND	ND
P	1.2E+2	6.7E+1	5.8E+1	3.6E+1	2.2E+2	1.6E+2	2.6E+2
Pb	ND	6.4E-1	7.3E-1	1.2E+0	2.4E-1	4.6E-1	ND
S	3.3E+2	1.5E+2	2.0E+2	1.8E+1	2.2E+2	1.1E+2	2.4E+2
Sb	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Se	5.2E-1	6.3E-1	8.1E-1	ND	ND	ND	ND
Si	1.7E+3	6.1E+2	1.1E+3	7.8E+2	1.2E+3	8.9E+2	1.2E+3
Sn	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Sr	2.4E+1	ND	1.9E+1	1.4E+0	2.9E+0	1.8E+0	3.2E+0
Ti	1.5E-1	3.6E+0	1.7E+0	ND	2.1E+0	4.6E-1	5.9E-2
Zn	3.6E+0	1.5E+0	9.8E+0	6.2E-1	9.7E+0	6.3E+0	6.9E+0
Zr	5.1E-1	6.1E-1	2.5E+0	ND	2.4E+0	1.2E+0	ND
Analytical batch	4	4	4	4	5	5	5

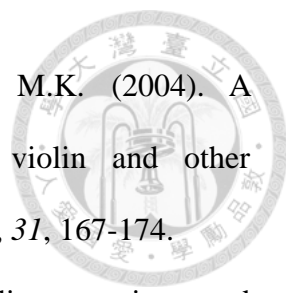
備註：空白代表該次未測量此元素；ND 代表為偵測到此元素；濃度單位為 ppm

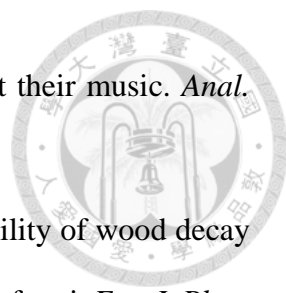
0.1% oak ash 溶液 pH=10.5、2% K₂CO₃ 溶液 pH=11.6、1% KAl(SO₄)₂ 溶液 pH=3.4

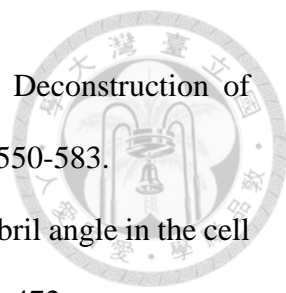
參考資料

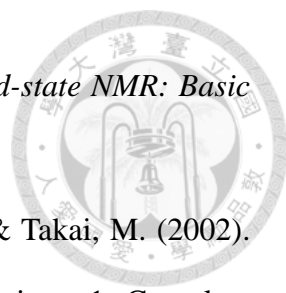



1. Nagyvary, J., DiVerdi, J.A., Owen, N.L., & Tolley, H.D.J.N. (2006). Wood used by Stradivari and Guarneri. *Nature*, *444*, 565.
2. Nagyvary, J., Guillemette, R.N., & Spiegelman, C.H.J.P.o. (2009). Mineral preservatives in the wood of Stradivari and Guarneri. *PLoS ONE*, *4*, e4245.
3. Schwarze, F.W., Spycher, M., & Fink, S.J.N.P. (2008). Superior wood for violins—wood decay fungi as a substitute for cold climate. *New Phytol.*, *179*, 1095-1104.
4. Doring, E.N., Bein, R., & Fushi, G. (1999). *How Many Strads?: Our Heritage from the Master*. Chicago: Bein & Fushi.
5. Hill, W. H., Hill, A. F. & Hill, A. E. (1963) *Antonio Stradivari: His Life and Work (1644-1737)* (2nd ed.). New York: Dover Publications.
6. Wali, K.C. (2010). *Cremona violins: A physicist's quest for the secrets of Stradivari*. Singapore: World Scientific.
7. Tai, H.-C., & Chung, D.-T. (2012). Stradivari violins exhibit formant frequencies resembling vowels produced by females. *Savart Journal*, *1*(2), 1-14.
8. Nagyvary, J. (1988). The chemistry of a Stradivarius. *Chem. Eng. News*, *66*, 24-31.
9. Barlow, C., & Woodhouse, J. (1990). Bordered pits in spruce from old Italian violins. *J. Microsc.*, *160*, 203-211.
10. Boyden, D.D., Schwarz, B., Woodward, A.M., Marx, K., & Slatford, R. (1989). *The Violin Family*. London: Pan Macmillan.
11. Hutchins, C.M. (1981). The acoustics of violin plates, *Scientific American* *245*(4), 170–186.

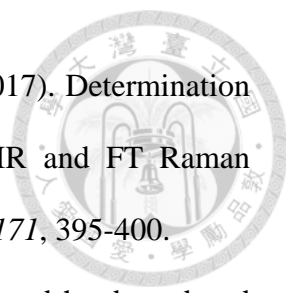
- 
12. Grissino-Mayer, H.D., Sheppard, P.R., & Cleaveland, M.K. (2004). A dendroarchaeological re-examination of the “Messiah” violin and other instruments attributed to Antonio Stradivari. *J. Archaeol. Sci.*, *31*, 167-174.
 13. Burckle, L., & Grissino-Mayer, H.D. (2003). Stradivari, violins, tree rings, and the Maunder Minimum: a hypothesis. *Dendrochronologia*, *21*, 41-45.
 14. Stoel, B.C., & Borman, T.M. (2008). A comparison of wood density between classical Cremonese and modern violins. *PLoS ONE*, *3*, e2554.
 15. Stoel, B.C., Borman, T.M., & de Jongh, R.J. (2012). Wood densitometry in 17th and 18th century Dutch, German, Austrian and French violins, compared to classical Cremonese and modern violins. *PLoS ONE*, *7*, e46629.
 16. Faber, T. (2011). *Stradivarius: Five violins, one cello and a genius*. London: Pan Macmillan.
 17. Tai, H. (2007). Stradivari's Varnish: A Review of Scientific Findings, Part 1. *J. Violin Soc. Am.: VSA Papers*, *21*, 119-144.
 18. Tai, H. (2009). Stradivari's Varnish: A Review of Scientific Findings, Part 2. *J. Violin Soc. Am.: VSA Papers*, *22*, 60-90.
 19. Sacconi S.F. (1979). *The Secrets of Stradivari*, trans Dipper A, Rivaroli C. Cremona: Libreria del Convegno.
 20. Barlow, C.Y., Edwards, P.P., Millward, G.R., Raphael, R., & Rubio, D.J. (1988). Wood treatment used in Cremonese instruments. *Nature*, *332*, 313-313.
 21. Schwanninger, M., Rodrigues, J., Pereira, H., & Hinterstoisser, B. (2004). Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose. *Vib. Spectrosc.*, *36*(1), 23-40.

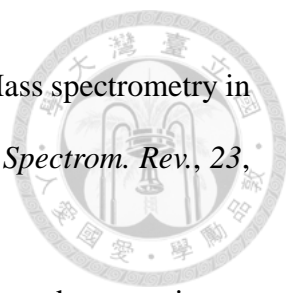
- 
22. Mukhopadhyay, R. (2007). How Stradivari and Guarneri got their music. *Anal. Chem.*, *79*, 819-820.
23. Schwarze, F., Lonsdale, D., & Mattheck, C. (1995). Detectability of wood decay caused by *Ustulina deusta* in comparison with other tree-decay fungi. *Eur. J. Plant Pathol.*, *25*, 327-341.
24. Postek, M.T., Vladár, A., Dagata, J., Farkas, N., Ming, B., Wagner, R., Raman, A., Moon, R.J., Sabo, R., Wegner, T.H., et al. (2010). Development of the metrology and imaging of cellulose nanocrystals. *Meas. Sci. Technol.*, *22*, 024005.
25. Nilsson, T., & Rowell, R. (2012). Historical wood–structure and properties. *J. Cult. Herit.*, *13*, S5-S9.
26. Gibson, L.J. (2012). The hierarchical structure and mechanics of plant materials. *J. R. Soc. Interface*, *9*, 2749-2766.
27. Kránitz, K. (2014). Effect of natural aging on wood. (Doctoral dissertation, ETH-Zurich, 2014). *ETH Zurich Research Collection*, 21661.
28. Mohan, D., Pittman Jr, C.U., & Steele, P.H., (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy Fuels*, *20*, 848-889.
29. 李國乾 (2018)。史特拉底瓦里小提琴木材性質的化學研究(博士論文，台灣大學，2018)。台灣博碩士論文知識加值系統。
30. Gil, A., & Neto, C.P. (1999). Solid-state NMR studies of wood and other lignocellulosic materials. *Annu. rep. NMR spectrosc.*, *37*, 75-117.
31. Pettersen, R.C. (1984). *The chemical composition of wood*. Vol 207. (pp. 57-126). Madison, Wisconsin: American Chemical Society.

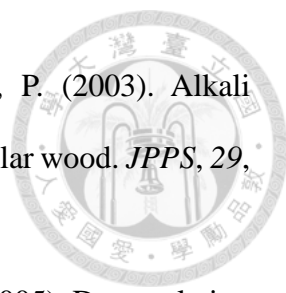
- 
32. Brandt, A., Gräsvik, J., Hallett, J.P., & Welton, T. (2013). Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. *Green Chem.*, *15*, 550-583.
33. Barnett, J.R., & Bonham, V.A.J.B.r. (2004). Cellulose microfibril angle in the cell wall of wood fibres. *Biol. Rev. Camb. Philos. Soc.*, *79*(2), 461-472.
34. Moon, R.J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., & Youngblood, J. (2011). Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.*, *40*, 3941-3994.
35. Fernandes, A.N., Thomas, L.H., Altaner, C.M., Callow, P., Forsyth, V.T., Apperley, D.C., Kennedy, C.J., & Jarvis, M.C. (2011). Nanostructure of cellulose microfibrils in spruce wood. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, *108*, E1195-E1203.
36. Okano, T., & Koyanagi, A. (1986). Structural variation of native cellulose related to its source. *Biopolymers*, *25*, 851-861.
37. Kim, S.H., Lee, C.M., & Kafle, K. (2013). Characterization of crystalline cellulose in biomass: Basic principles, applications, and limitations of XRD, NMR, IR, Raman, and SFG. *Korean J. Chem. Eng.*, *30*, 2127-2141.
38. Yoshiharu, N., Shigenori, K., Masahisa, W., & Takeshi, O.J.M. (1997). Cellulose microcrystal film of high uniaxial orientation. *Macromolecules*, *30*, 6395-6397.
39. Chandrasekaran, R. (1997). Molecular architecture of polysaccharide helices in oriented fibers. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, *52*, 311-439.
40. Thygesen, A., Oddershede, J., Lilholt, H., Thomsen, A.B., & Ståhl, K. (2005). On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres. *Cellulose*, *12*, 563.

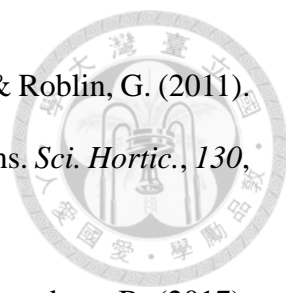
- 
41. Apperley, D.C., Harris, R.K., & Hodgkinson, P. (2012). *Solid-state NMR: Basic principles and practice*. New York: Momentum Press.
42. Kono, H., Yunoki, S., Shikano, T., Fujiwara, M., Erata, T., & Takai, M. (2002). CP/MAS ¹³C NMR study of cellulose and cellulose derivatives. 1. Complete assignment of the CP/MAS ¹³C NMR spectrum of the native cellulose. *J. Am. Chem. Soc.*, *124*, 7506-7511.
43. Wikberg, H. (2005). Advanced solid state NMR spectroscopic techniques in the study of thermally modified wood. (Doctoral dissertation, University of Helsinki, 2005). *E-thesis / Helsingin yliopisto*.
44. Park, S., Baker, J.O., Himmel, M.E., Parilla, P.A., & Johnson, D.K. (2010). Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. *Biotechnol. Biofuels*, *3*, 10.
45. Haw, J.F., Maciel, G.E., & Schroeder, H.A. (1984). Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectrometric study of wood and wood pulping with cross polarization and magic-angle spinning. *Anal. Chem.*, *56*, 1323-1329.
46. Teeäär, R., Serimaa, R., & Paakkarl, T.J. (1987). Crystallinity of cellulose, as determined by CP/MAS NMR and XRD methods. *Polym. Bull. (Berl.)*, *17*, 231-237.
47. Love, G., Snape, C., & Jarvis, M. (1992). Determination of the aromatic lignin content in oak wood by quantitative solid state ¹³C-NMR. *Biopolymers*, *32*, 1187-1192.

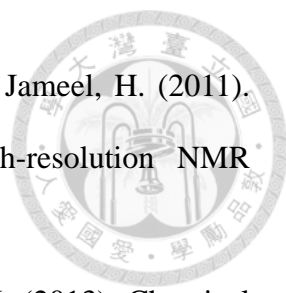
- 
48. Renard, C.M., & Jarvis, M.C.(1999). A cross-polarization, magic-angle-spinning, ^{13}C -nuclear-magnetic-resonance study of polysaccharides in sugar beet cell walls. *Plant Physiol.*, *119*, 1315-1322.
49. Johnson, R.L., & Schmidt-Rohr, K. (2014). Quantitative solid-state ^{13}C NMR with signal enhancement by multiple cross polarization. *J. Magn. Reson.*, *239*, 44-49.
50. Scheller, H.V., & Ulvskov, P. (2010). Hemicelluloses. *Annu. Rev. Plant Biol.*, *61*, 262-289.
51. Fengel, D., & Wegener, G. (2011). *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. New York: Walter de Gruyter.
52. Sjöström, E. (1993). *Wood chemistry: fundamentals and applications*. San Diego: Gulf Professional Publishing.
53. Zhou, X., Li, W., Mabon, R., & Broadbelt, L.J. (2017). A critical review on hemicellulose pyrolysis. *Energy Technol. (Weinh.)*, *5*, 52-79.
54. Zavarin, E., Cool, L.G., & Jones, S.J. (1991). Analysis of solid wood surfaces by internal reflection fourier transform infrared spectroscopy (FTIR-IRS). *J. Wood Chem. Tech.*, *11*, 41-56.
55. Bootten, T.J., Harris, P.J., Melton, L.D., & Newman, R.H. (2011). Using solid-state ^{13}C NMR spectroscopy to study the molecular organisation of primary plant cell walls. *Methods Mol. Biol.*, *715*, 179-196.
56. Newman, R.H., Davies, L.M., & Harris, P.J. (1996). Solid-State ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance Characterization of Cellulose in the Cell Walls of *Arabidopsis thaliana* Leaves. *Plant Physiol.*, *111*, 475-485.

- 
57. Özgenç, Ö., Durmaz, S., Boyacı, I.H., & Eksi-Kocak, H. (2017). Determination of chemical changes in heat-treated wood using ATR-FTIR and FT Raman spectrometry. *Spectrochim. Acta. A Mol. Biomol. Spectrosc.*, *171*, 395-400.
58. Pandey, K.K. (1999). A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy. *J. Appl. Polym. Sci. Symp.*, *71*, 1969-1975.
59. Hobro, A.J., Kuligowski, J., Döll, M., & Lendl, B. (2010). Differentiation of walnut wood species and steam treatment using ATR-FTIR and partial least squares discriminant analysis (PLS-DA). *Anal. Bioanal. Chem.*, *398*, 2713-2722.
60. Ganne-Chédeville, C., Jääskeläinen, A.-S., Froidevaux, J., Hughes, M., & Navi, P. (2012). Natural and artificial ageing of spruce wood as observed by FTIR-ATR and UVR spectroscopy. *Holzforschung*, *66*, 163-170.
61. Faix, O. (1991). Classification of lignins from different botanical origins by FT-IR spectroscopy. *Holzforschung*, *45*, 21-28.
62. Faix, O. (1992). Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In Lin S.Y., Dence C.W. (Eds.), *Methods in Lignin Chemistry* (pp.83-109). Berlin, Heidelberg: Springer.
63. Pandey, K.K., & Pitman, A.J. (2003). FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. *Int. Biodeterior. Biodegradation*, *52*, 151-160.
64. Müller, G.S. (2008). FTIR-ATR spectroscopic and FTIR-FPA microscopic investigations on panel board production processes using Grand fir (*Abies grandis* (Douglas ex D. Don) Lindl.) and European beech (*Fagus sylvatica* L.). (Doctoral dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, 2008) *Dissertationen der Georg-August-Universität Göttingen*.

- 
65. Reale, S., Di Tullio, A., Spreti, N., & De Angelis, F. (2004). Mass spectrometry in the biosynthetic and structural investigation of lignins. *Mass Spectrom. Rev.*, *23*, 87-126.
66. Pandey, M.P., & Kim, C.S. (2011). Lignin depolymerization and conversion: a review of thermochemical methods. *Chem. Eng. Technol.*, *34*, 29-41.
67. Dorrestijn, E., Laarhoven, L.J., Arends, I.W., & Mulder, P. (2000). The occurrence and reactivity of phenoxy linkages in lignin and low rank coal. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, *54*, 153-192.
68. McDonough, T.J. (1993). The chemistry of organosolv delignification. *Tappi J.*, *76*(8), 186-193.
69. Mackey, E.A., Becker, D.A., Oflaz, R.D., Greenberg, R.R., Lindstrom, R.M., Lee, L.Y., Wood, L.J., Long, S.E., Kelly, W.R., & Mann, J.L. (2004). Certification of NIST standard reference material 1575a pine needles and results of an international laboratory comparison. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 260-156.
70. BRUKER OPTIK GmbH. (2006). OPUS Spectroscopy Software User Manual QUANT (6th ed.).
71. Pizzo, B., Pecoraro, E., Alves, A., Macchioni, N., & Rodrigues, J.C. (2015). Quantitative evaluation by attenuated total reflectance infrared (ATR-FTIR) spectroscopy of the chemical composition of decayed wood preserved in waterlogged conditions. *Talanta*, *131*, 14-20.
72. Kong, F., Engler, C.R., & Soltes, E.J.J.A.b. (1992). Effects of cell-wall acetate, xylan backbone, and lignin on enzymatic hydrolysis of aspen wood. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, *34*, 23-35.

- 
73. Zanuttini, M., Marzocchi, V., Citroni, M., & Mocchiutti, P. (2003). Alkali impregnation of hardwoods. Part I: Moderate treatment of poplar wood. *JPPS*, 29, 313-317.
74. Zanuttini, M., Marzocchi, V., Mocchiutti, P., & Inalbon, M. (2005). Deacetylation consequences in pulping processes. *Holz Roh Werkst*, 63, 149-153.
75. Popescu, C.-M., Dobeles, G., Rossinskaja, G., Dizhbite, T., & Vasile, C. (2007). Degradation of lime wood painting supports: evaluation of changes in the structure of aged lime wood by different physico-chemical methods. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 79, 71-77.
76. Delbecq, F., Wang, Y., Muralidhara, A., El Ouardi, K., Marlair, G., & Len, C. (2018). Hydrolysis of hemicellulose and derivatives—A review of recent advances in the production of furfural. *Front. Chem.*, 6, 146.
77. Tai, H.C., Li, G.C., Huang, S.J., Jhu, C.R., Chung, J.H., Wang, B.Y., Hsu, C.S., Brandmair, B., Chung, D.T., Chen, H.M., et al. (2017). Chemical distinctions between Stradivari's maple and modern tonewood. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 114, 27-32.
78. Bhardwaj, N.K., Dang, V.Q., & Nguyen, K.L. (2006). Determination of carboxyl content in high-yield kraft pulps using photoacoustic rapid-scan Fourier transform infrared spectroscopy. *Anal. Chem. Res.*, 78, 6818-6825.
79. Müller, U., Rätzsch, M., Schwanninger, M., Steiner, M., & Zöbl, H. (2003). Yellowing and IR-changes of spruce wood as result of UV-irradiation. *J. Photochem. Photobiol. B, Biol.*, 69, 97-105.
80. Richardson, B.A. (2003). *Wood preservation* (2nd ed.). London: Routledge.

- 
81. Fleurat-Lessard, P., Dédaldéchamp, F., Thibault, F., Béré, E., & Roblin, G. (2011). Antifungal effects of iron sulfate on grapevine fungal pathogens. *Sci. Hortic.*, *130*, 517-523.
82. Siriwardana, H., Abeywickrama, K., Kannangara, S., & Jayawardena, B. (2017). Control of Postharvest Crown Rot Disease in Cavendish Banana with Aluminium Sulfate and Vacuum Packaging. *J. Agric. Sci. (Belihuloya)*, *12*.
83. Rowe, J.W. (1979). Extractives in eastern hardwoods: a review. *Gen. Tech. Rep. USDA FPL-18.*, 1-67.
84. Bendtsen, B. (1966). Sorption and swelling characteristics of salt-treated wood. *US Forest Service Research Paper FPL-60*, 1-44.
85. Nagyvary, J. (1978). The history and interpretation of chemical knowledge available to violin makers. *J. Violin Soc. Am.*, *4*, 147-176.
86. Wang, X., Wang, C., & Zhao, H. (2012). Errors in the Calculation of ^{27}Al Nuclear Magnetic Resonance Chemical Shifts. *Int. J. Mol. Sci.*, *13*, 15420-15446.
87. Zhao, Z., Xu, S., Hu, M.Y., Bao, X., Peden, C.H., & Hu, J. (2014). Investigation of Aluminum Site Changes of Dehydrated Zeolite H-Beta during a Rehydration Process by High-Field Solid-State NMR. *J. Phys. Chem. C*, *119*, 1410-1417.
88. Haouas, M., Taulelle, F., & Martineau, C. (2016). Recent advances in application of ^{27}Al NMR spectroscopy to materials science. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, *94*, 11-36.
89. Kránitz, K., Sonderegger, W., Bues, C.-T., & Niemz, P. (2016). Effects of aging on wood: a literature review. *WoodSci. Tech.*, *50*, 7-22.

- 
90. Balakshin, M., Capanema, E., Gracz, H., Chang, H.-m., & Jameel, H. (2011). Quantification of lignin–carbohydrate linkages with high-resolution NMR spectroscopy. *Planta*, 233, 1097-1110.
91. Esteves, B., Velez Marques, A., Domingos, I., & Pereira, H. (2013). Chemical changes of heat treated pine and eucalypt wood monitored by FTIR. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 15(2), 245-258.
92. Li, J., Li, B., & Zhang, X. (2002). Comparative studies of thermal degradation between larch lignin and manchurian ash lignin. *Polymer degradation and stability*. *Polym. Degrad. Stab.*, 78, 279-285.