

Partial Least Squares (PLS) 法による 木材の比重および化学成分量の推定

村山 美穂¹⁾・中井 毅尚²⁾・屋代 眞³⁾・三城 昭義³⁾

¹⁾科学技術振興事業団

²⁾島根大学総合理工学部材料プロセス工学科

³⁾新潟大学農学部応用生物化学科

Estimation of Wood Specific Gravity and chemical content
with Partial Least Squares (PLS) method

Miho MURAYAMA¹⁾, Takahisa NAKAI²⁾, Makoto YASHIRO³⁾ and Akiyoshi MISHIRO³⁾

¹⁾Japan Science and Technology Corporation

²⁾Department of Material Science, Faculty of Science and Engineering, Shimane University

³⁾Department of Applied Biological Chemistry, Faculty of Agricultural Sciences, Niigata University

Abstract

In order to conveniently estimate an air-dried specific gravity and a chemical abundance such as alcohol-benzene extractives, holocellulose and lignin content of sugi (*Cryptomeria japonica* D. Don), the partial least squares (PLS) method was done on the basis of spectrum values got from Fourier transformation Raman spectroscopy and the prediction accuracy was confirmed. In the following, the results of examining prediction accuracy of calibration curve in 20 unknown samples are shown, after calibration curve is made in 43 known samples.

(1) In air-dried specific gravity and holocellulose content, correlation coefficients between measured and predictive values in the known samples were 0.97 and 0.99, respectively. However, either correlation coefficients were 0.88 in the unknown samples.

(2) In the alcohol-benzene extractives content, the correlation coefficient between measured and predictive values in the known sample was 0.98, and was 0.96 in the unknown sample. However, it was indicated that attention was necessary for the application of the PLS method since the relative prediction error was about 20%.

(3) In the lignin content, the correlation coefficient between measured and predictive value in the known sample was 0.93, and was 0.92 in the unknown sample.

1. 緒 言

木材強度に影響を及ぼす要因の一つである木材の比重は、木材実質量、年輪幅、膨潤・収縮率などと密接に関係し、木材の物理的、力学的性質を評価する指標となる。また、木材の化学成分量は、木材に化学的処理を施す場合に、その挙動や収率を左右するため、化学的性

質を評価する指標となる。

ところが、木材の比重と化学成分量を測定するための試料の形態は、比重はブロック体、化学成分量は木粉と異なるため、試料調製には手間がかかる上、化学成分分析では、通常一度の実験で定量できる成分は一つだけであり、定量に要する時間も長くなる。

これらのことを解決するために、測定時間の短い分析機器からえられるスペクトルやクロマトグラフを、定量的にモデリングする方法として Partial least squares (PLS) 法が約20年前に提案された。

この手法を実際に FT-ラマン分光法（水分の影響を受けず、不均一試料の測定が容易である）を用いてユーカリ材に適用したところ、容積密度数や化学成分量の実測値と PLS 法によるこれらの予測値との間には高い相関性が認められたことが報告されている^{1),2)}。

本研究では、樹幹内において材質的なばらつきが大きいとされるスギ材の気乾比重と化学成分量の推定に、この PLS 法を適用し、その有用性を確かめた。

2. 実 験

2.1 供試材料

新潟県三島郡三島町産 (Mishima) と同県岩船郡山北町産 (Sanpoku) のスギ (*Cryptomeria japonica* D. Don) を各 5 個体ずつ用意した。なお、胸高部位からえられた円盤の生材含水率の水平方向の分布より、髓から15年輪までを未成熟材とし、それより外周を成熟材とみなした。

2.2 測定方法および解析方法

2.2.1 気乾比重

各個体の胸高部位から採取した円盤を太鼓挽きし、これよりブロック状の試験体 ($R \times T \times L = 2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm} \times 32 \text{ cm}$) を作製した。これらの試験体を恒温・恒湿室 (25°C, 60% R.H.) で十分調湿した後、試験体の寸法及び重量を実測し気乾比重を求めた。

2.2.2 化学成分の定量

気乾比重を測定したブロック状の試験体を粉砕し、40メッシュ通過画分を化学成分定量用の試料とした。試料はエタノール・ベンゼン混合溶液（容積比 1:2）を用いて 6 時間環流し、アルコール・ベンゼン抽出物含有率を求めた。脱脂処理後、亜塩素酸法および Tappi 法によりホロセルロースおよびリグニン含有率を求めた。

2.2.3 FT-ラマンスペクトル測定

気乾比重を測定したブロック状の試験体を粉砕し、20メッシュ通過画分を FT-ラマンスペクトル測定に用いた。木粉試料を NMR 用チューブに詰め、FT-ラマンスペクトルを測定した。FT-ラマンスペクトル測定装置には、Ge 検出器、Nd:YAG レーザーを備えた Nicolet Raman 960 spectrometer を使用した。測定条件は励起波長 1064 nm, 180° 背面散乱, レーザー出力 450 mW, 分解能 4 cm^{-1} , スキャン回数は 256 回とした。

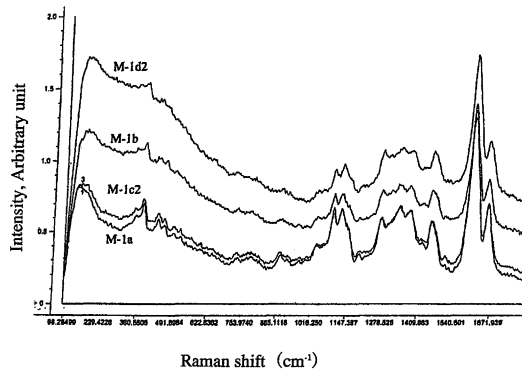


Fig. 1. FT-Raman spectra.

Note; M-1a; Mishima, ID. No.1, ridge side, mature wood,
 M-1b; Mishima, ID. No. 1, ridge side, juvenile wood,
 M-1c2; Mishima, ID. No. 1, valley side, mature wood,
 M-1d2; Mishima, ID. No. 1, valley side, juvenile wood.

2.2.4 Multiplicative scatter correction (MSC) によるスペクトルの補正

MSCは、スペクトルの個体によるバラツキを乗法的、加法的に補正する方法である。ラマンスペクトルから得られる情報は、横軸がラマンシフトの波数、縦軸がラマン散乱の強度であるため、対象とするデータが複数次変数となり、データの定量的解析には多変量解析が適用される。多変量の化学データにおける定量的モデルの構築は、一般に直接測定することが容易または費用・時間がかからない変量を説明変数 x とし、測定することが困難または費用・時間がかかる変数を目的変数 y として x と y の関係を回帰分析法により数学的に表すことである³⁾。

FT-ラマン分光法を蛍光の存在する系に適用する場合、試料からの蛍光によるバックグラウンドが微弱なラマン散乱光を覆い隠してしまう。供試材である三島産と山北産のスギの未成熟材部は、ともに強く着色していたため、これらのラマンスペクトルにはバックグラウンドの上昇が見られた (Fig. 1)。そこで本研究では、測定した $100\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ ラマンスペクトルを補正して解析に用いた。

2.2.5 Partial Least Squares (PLS) 法による回帰分析

従来の重回帰分析は、説明変数の数より試料数を多く収集しなければならず、また、重回帰式に取り込んだ変数どうしに高い相関関係が存在すると、多重共線性により予測的なモデルがえられないという問題点があった。PLS 回帰分析は、これらの欠点を克服するために S. Wold により開発され、1980年代に利用が広がった新しいモデリング方法である⁴⁾。

通常の回帰分析では、誤差は説明変数中のみ存在する、と仮定するが、PLS 回帰分析では、説明変数と目的変数の両方に誤差の存在を仮定する。また、PLS はモデリングに際し、説明変数をそのまま用いるのではなく、潜在的な因子を抽出して説明変数とする上、説

明変数と目的変数を共に利用する。この様に説明変数と目的変数が含む全情報を利用して回帰式を算出するため、予測精度の高いモデルをえることが可能になる。

本研究では、これらの多変量データと各々の測定方法からえられた実測値をもとに各項目について Partial Least Squares (PLS) 法により回帰分析を行った。43試料を既知試料とし PLS 回帰分析により検量線モデル式を作成した。また、検量線モデル式の子測精度を20試料の未知試料を用いて検定した。なお、多変量解析には Unscrambler 6.0および7.01 (Camo A/S) を使用した。

3. 結果及び考察

3.1 既知試料と未知試料の選別

43の検量線作成用試料(既知試料: calibration set)と20の検量線検定用試料(未知試料: prediction set)を実測した後、両試料群間での実測値の分布が同程度になるように振り分けた。既知試料と未知試料における従来法による実測値の平均値と標準偏差を Table 1 に示した。表から明らかなように、既知試料と未知試料の間に大きな違いはなく、試料の分け方には偏りがなかったことが分かる。

3.2 既知試料による検量線作成

Table 2 に既知試料において、従来法で測定した木材特性の実測値と、PLS 回帰分析によって得られた検量線モデルにより算出された予測値との統計的結果を示した。ここで、Standard error of calibration (SEC) は既知試料における PLS 法による予測値の残差の標準偏差である。なお、主成分(潜在因子)の数は、検量線モデルの予測誤差が最小になるように決定した。各因子の予測値と実測値の差の2乗の和(予測残差平方和)をプロットすると、第一主成分のような大きな因子の示す急な勾配と、残りの因子の緩やかな下降線の間に明確な違いがある。緩やかな下降が始まるときの因子数が適切な因子数である。これ以上因子を増やすと情報の増加よりもノイズが多くなり、算出したモデルが過剰適合となる可能性が高い。本研究では、実測値と予測値間の相関係数は、主成分の数が8と最も多いホロセ

Table 1 Specific gravity and contents of wood chemical component measured by conventional method.

	Calibration set (n=43)		Prediction set (n=20)	
	Average	S.D. ^{a)}	Average	S.D.
Specific gravity	0.39	0.045	0.39	0.042
Extractives ^{b)} (%)	1.3	1.1	1.5	0.9
Holocellulose(%)	72.4	2.1	72.7	1.8
Lignin(%)	33.7	1.4	33.8	1.5

Notes: ^{a)} S.D.; Standard deviation,

^{b)} Extractives.; Alcohol-benzene extractives.

ルコース量で0.99と最も高く、主成分数が6と最も少ないリグニン量で0.93と最も低い値を示した。このことは、モデルの自由度が大きいほど、つまり主成分の数が多いほどモデルの適合誤差が減少することから容易に予想できる。

3.3 既知試料における PLS モデルの適合性

既知試料における木材特性の実測値と、PLS 回帰分析によって得られた検量線モデルにより算出した予測値との関係を Fig. 2 に示した。図から明らかなように実測値と予測値の相関係数が0.99と高かったホロセルロースは、実測値が約68–75%の間で均等に分布していることが分かる。また、アルコール・ベンゼン抽出物量は、測定値が高い値のグループ（未成熟材）と低い値のグループ（成熟材）で大きく離れていたことが分かる。全ての測定項目において、標準法による実測値と PLS 法による予測値の相関係数は0.93を超える結果がえられた。

各測定項目の検量線モデル式において、予測誤差の相対的な散布度を比較するため相対予測誤差を求め、その結果を Table 3 に示した。相対予測誤差は検量線モデルにおける予測値の誤差の平方平均を、実測値の平均値で除した値をパーセンテージで表示したものである。この表からアルコール・ベンゼン抽出物の相対予測誤差が17.7%と、他の測定項目と比較して誤差の分布が大きいことがわかる。このことは、アルコール・ベンゼン抽出物含有率は木材の主成分であるホロセルロースやリグニン含有率と比較して非常に低いため、予測誤差は相対的に大きくなったと考えられる。したがって、アルコール・ベンゼン抽出物のような木材に微量しか含まれていない成分量の推定に PLS 法を適用することには注意を要することが分かる。しながら、一つの試料を従来の標準的な方法で反復定量してもアルコール・ベンゼン抽出物含有率の値はかなりのばらつきを示した。また、従来の方法でアルコール・ベンゼン抽出物含有率を定量するには反応だけでも6時間も要するが、FT-ラマンスペクトルは一つの試料は10分弱で測定できる。このことから、アルコール・ベンゼン抽出物においても、迅速で簡便な予測方法として、この手法を適用することは有用であると考えられる。

3.4 未知試料による検量線の予測精度の検定

作成した検量線モデルが予測的なモデルかどうかを評価するために、既知試料で作った検量線を未知試料に適用して検量線モデルの予測精度の検定を行った。実測値と作成した検量線モデルを未知試料に適用して算出した予測値との統計結果を Table 4 に示す。なお、Standard error of prediction (SEP) は未知試料における PLS 法による予測値の残差の標準偏差である。Table 2 の結果と比較すると、アルコール・ベンゼン抽出物量とリグニン量については、ほぼ同じ結果であったが、気乾比重とホロセルロース量については、既知試料よりも予測精度は低下した。既知試料で算出した検量線モデルに使われた主成分の数が、アルコール・ベンゼン抽出物量とリグニン量では気乾比重とホロセルロース量より少なかった。このことは、作成した検量線モデルの自由度が小さいほど、つまり主成分の数が少ないほど、その検量線モデルを未知試料に適用した場合に予測的な結果をえることができると考えられる。

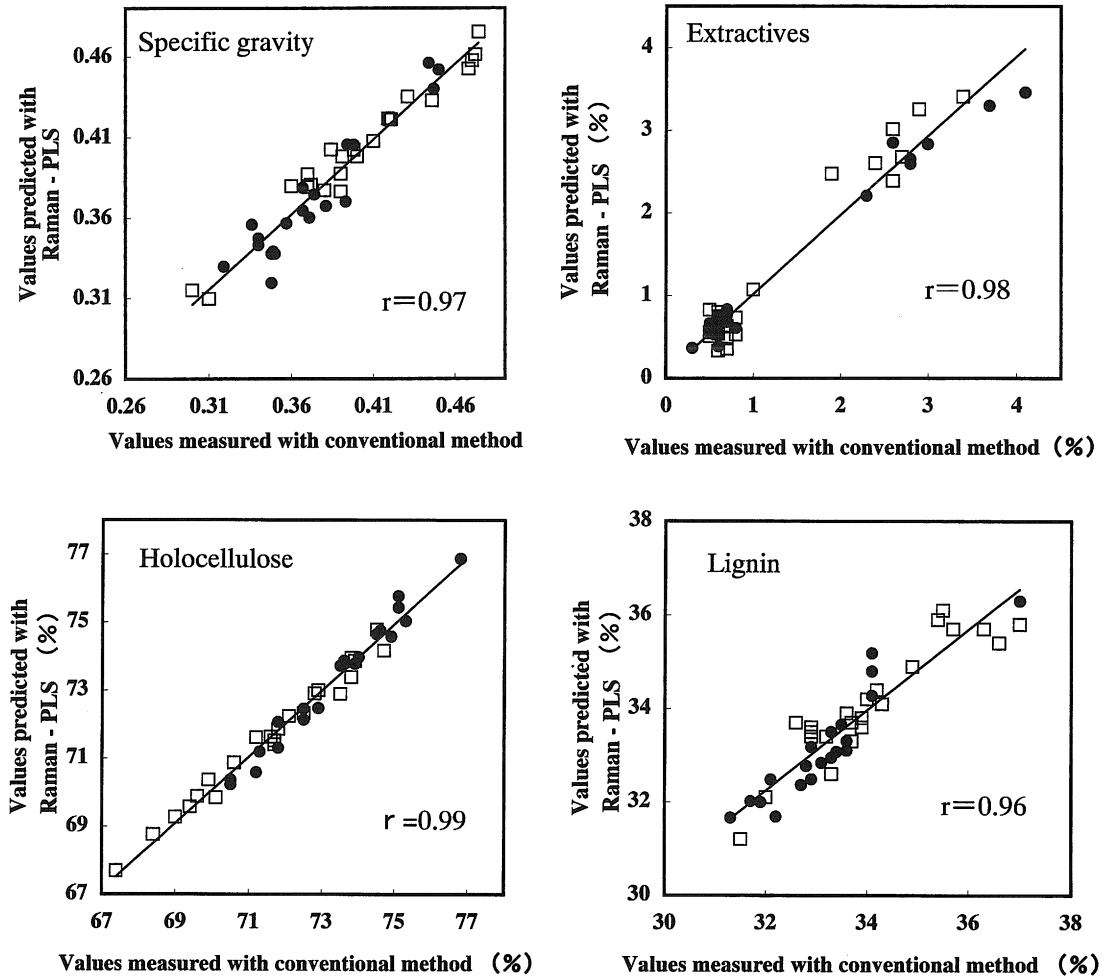


Fig. 2. Calibration of specific gravity and alcohol-benzene extractives, holocellulose and lignin contents (Fit of PLS model).

Legend: □; Mishima, ●; Sanpoku.

Note: Extractives; alcohol-benzene extractives.

Fig. 3は、未知試料における各木材特性の従来法によりえられた実測値と、PLS回帰分析によって得られた検量線モデルを未知試料に適用して算出した予測値との関係を示した。全ての測定項目において、従来法による実測値とPLS法による予測値の相関係数が0.88を超える結果となった。

検量線モデル式を用いて算出した未知試料の予測値における予測誤差の相対的な散布度を比較するために相対予測誤差を求めたところ、Table 5がえられた。Table 3の既知試料の

Table 2 Statistical results in calibration (n=43).

	r ^{a)}	SEC ^{b)}	Number of used PC ^{c)} s
Specific gravity	0.97	0.01	7
Extractives ^{d)} (%)	0.98	0.23	6
Holocellulose (%)	0.99	0.31	8
Lignin (%)	0.93	0.52	6

Notes: ^{a)} r ; Correlation coefficient, ^{b)} SEC ; Standard error of calibration,
^{c)} PC ; Principal component, ^{d)} Extractives ; Alcohol-benzene extractives.

Table 3 Relative error of calibration (n=43).

	Mean of measured value	RMSEC ^{a)}	Relative error (%)
Specific gravity	0.39	0.01	2.8
Extractives ^{b)} (%)	1.3	0.23	17.7
Holocellulose (%)	72.4	0.31	0.4
Lignin (%)	33.7	0.52	1.5

Notes: ^{a)} RMSEC; The root mean square error is calculated for calibration samples,
^{b)} Extractives; Alcohol-benzen extractives.

Table 4 Statistical results in prediction (n=20).

	r ^{a)}	SEP ^{b)}
Specific gravity	0.88	0.02
Extractives ^{c)} (%)	0.96	0.25
Holocellulose (%)	0.88	1.05
Lignin (%)	0.92	0.60

Notes: ^{a)} r; Correlation coefficient, ^{b)} SEP; Standard error of prediction,
^{c)} Extractives; Alcohol-benzene extractives.

Table 5 Relative error of prediction (n=20).

	Mean of measured value	RMSEP ^{a)}	Relative error (%)
Specific gravity	0.39	0.03	6.4
Extractives ^{b)} (%)	1.5	0.30	20.0
Holocellulose (%)	72.7	1.10	1.5
Lignin (%)	33.8	0.58	1.7

Notes: ^{a)} RMSEP; The root mean square error is calculated for prediction samples,
^{b)} Extractives; Alcohol-benzen extractives.

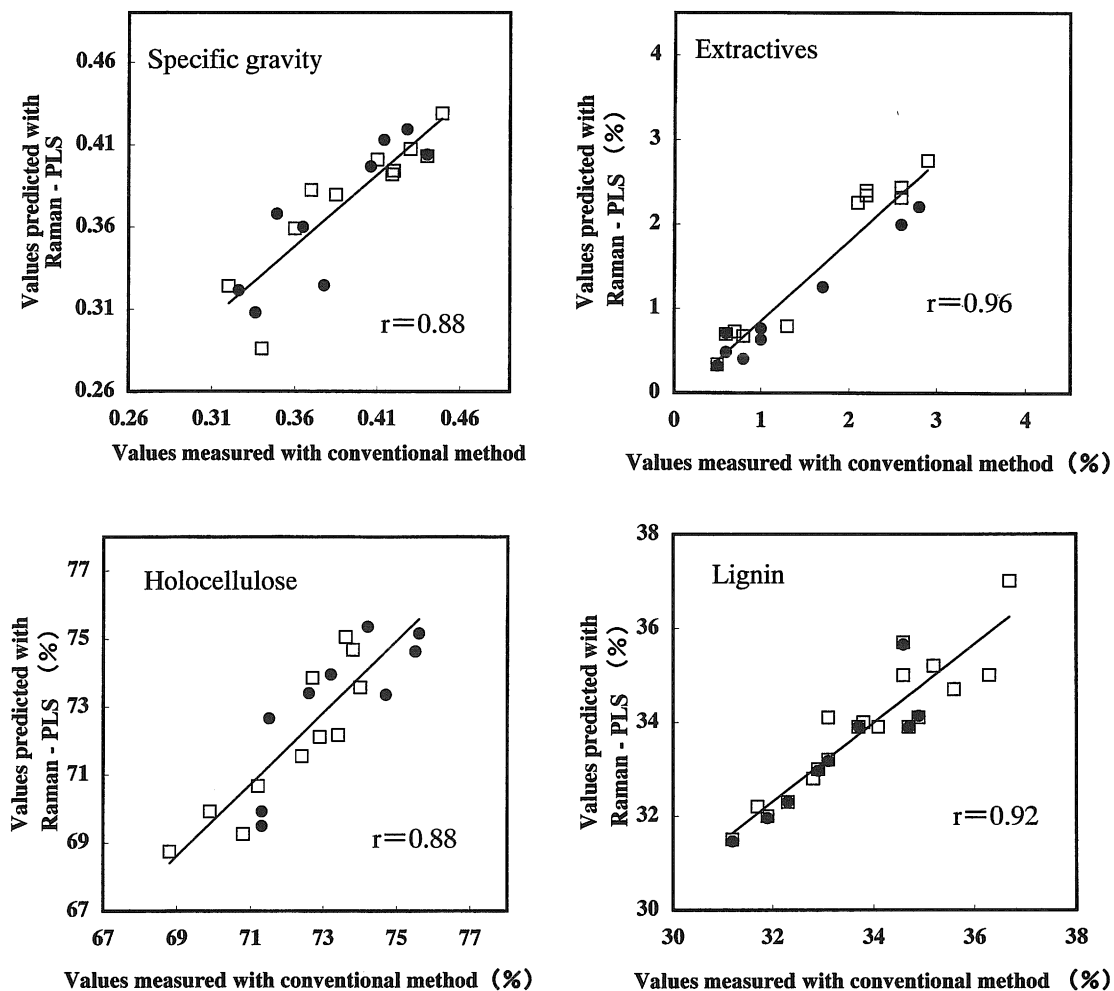


Fig. 3. Prediction of specific gravity and alcohol-benzene extractives, holocellulose and lignin contents.

Legend: □; Mishima, ●; Sanpoku.

Note: Extractives; alcohol-benzene extractives.

予測相対誤差に対して未知試料の相対予測誤差が大きくなっていることが分かる。これは、検量線モデル式が既知試料の実測値に最も良く当てはまるように算出されており、また、試験材料が生物材料である木材であるため性質にばらつきが大きいことが原因であると考えられる。

アルコール・ベンゼン抽出物量は既知試料の予測相対誤差と同様、20%と高い値を示し

た。しかし、既知試料と未知試料の予測精度の差は小さかった。また、リグニン量においても、既知試料と未知試料の予測精度の差は小さかった。したがって、この検量線モデルは予測的なモデルであるといえる。

4. 結 論

スギ材の気乾比重と化学成分（アルコール・ベンゼン抽出物、ホロセルロースおよびリグニン）量を簡便に推定するために、FT-ラマン分光法によりえられたスペクトル値をもとに、PLS法で回帰分析を行った。

検量線モデルを作成するために用いた既知試料においては、従来法による実測値とPLS法により求めた予測値の間で比較的高い相関をえることができた。未知試料を用いて検量線モデルの予測精度を検定したところ、アルコール・ベンゼン抽出物量とリグニン量では予測的な検量線モデル作成できたといえるが、気乾比重とホロセルロースではあまり高い相関がえられなかった。原因としては、検量線モデルの作成に用いた既知試料、未知試料共に著しく着色した未成熟材の試料を含んでいたこと、特性にばらつきを有する木材にPLS法を適用するには試料数が少なかったのではないかと考えられる。

最後に、本手法は木材の材質と化学組成の簡便的な推定法として、特に試料が大量である場合に威力を発揮する、と考えられるが、検量線モデルの予測精度を高めるためには、さらなる検討が必要であると思われる。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、王子製紙株式会社、森林資源研究所、亀山研究室の小名俊博博士、およびニコレー・ジャパン株式会社のご援助をいただいた。ここに記して厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) T. Ona, T. Sonoda, M. Shibata, T. Kato and Y. Ootake: Journal of Wood Chemistry and Technology, **18**(3), pp. 367-379 (1998).
- 2) T. Ona, T. Sonoda, K. Ito, M. Shibata, T. Kato and Y. Ootake: Journal of Wood Chemistry and Technology, **17**(4), pp. 399-417 (1997).
- 3) 相島鐵郎著：ケモメトリックス—新しい分析化学—, 丸善, 1992, pp. 116-118.
- 4) 宮下芳勝：ぶんせき, **1993**(4), pp. 253-261 (1993).