

研究論文

ポータブル近赤外分光装置を用いたプラスチック判別における顔料・形状の影響

李 華,* 熊谷昌則,** 高橋 豊,* 天野敏男,**
藤原一彦,* 吉村 昇,* 小川信明†

Effect of Color and Shape on Discrimination of Plastic by a Portable Near-Infrared Spectrometer

Hua Li†, Masanori KUMAGAI††, Yutaka TAKAHASHI†, Toshio AMANO†††,
Kazuhiko FUJIWARA†, Noboru YOSHIMURA† and Nobuaki OGAWA†

NIR spectra of plastic wastes with different color, thickness, and particle size of polymer materials were measured by using a portable NIR spectrometer to investigate their effects for the discrimination of plastic materials.

NIR and UV/vis spectra for 80 pieces of wastes plastic were measured and analyzed by principal component analysis (PCA) after standardization. The NIR spectra for different color samples had a little difference in the shape and the intensity. These differences could be brought by the difference of pigment additives and its particle size in each sample. And the results for PCA indicated that the color and form of the plastic samples were not affected to the discrimination of the plastics. It was also found that the types of waste plastic were discriminated by PCA with barcode NIR spectra effectively.

Key Words: near-infrared spectroscopy ; portable spectrometer ; principle component analysis; discrimination of plastics ; pigments; thickness; the particle size of plastic wastes

1. 緒言

プラスチック工業の発展により、プラスチックフィルムの使用量は年々増加し、その廃棄物も増加していることから、そのプラスチック廃棄物の処理は社会的な問題になっている。プラスチックのリサイクルには、ポリマーとして再利用（マテリアルリサイクル）、原料モノマーに分解したり（ケミカルリサイクル）、熱・エネルギーとして回収する（サーマルリサイクル）など様々な方法がある¹⁾が、どのリサイクルにおいてもプラスチックの分別が不可欠である。プラスチックは、種類によってその比重、帯電性、溶剤溶解性、水濡れ性、分子組成などの化学的・物理的性質に差があるため、それらを利用した分離が行われている¹⁾。具体的な判別法として、X線スペクトルを利用した分離、紫外線を利用した分離、可視光線を利用した分離、近赤外スペクトルを利用した分離がある¹⁾。ChibaらはX線装置を用いて非破壊でプラスチック中の重元素を分析する技術を開発した²⁾。Saekiらは近赤外分光法を用いてポリエチレン密

度を迅速に識別する手法を報告した³⁾。プラスチック回収現場では、できる限り簡易かつ迅速に分別できる技術が必要不可欠である。試料の前処理が不要であり、非破壊測定で迅速処理可能な方法として、近赤外分光法が最も有効であると考えられる。

プラスチックは使用目的によって、プラスチック本来の色彩を生かす場合もあるが、ほとんどが顔料などの色材で着色される。着色剤などの添加剤に用いる物質は、プラスチック原料とは異なる無機顔料と有機色素である。そのため試料の判別において色素などの添加剤がNIRスペクトルに影響を与えることが考えられる。また、廃棄処理方法によって、プラスチックの種類判別が極めて難しい形状になる恐れがある。従って、判別における形状や顔料の影響の検討が不可欠となるが、それらがプラスチックの判別に影響するかどうかの詳細な研究は未だ行われていない。

近年、UV/visとNIR分光法、主成分分析法の組み合わせにより、熟成中および醸造後の赤ワイン中の色素濃度を糖質や水分に影響されずに決定できるという報告が成されている⁴⁾。したがって、プラスチックの判別においても顔料等の添加物の影響についてはUV/visとの組み合わせが効果を発揮する事が予想される。

我々を含むいくつかの研究グループにより、ポータブル近赤外分光装置を用いたプラスチック判別の研究がなされている。代表的なものとしてはニューラルネットワーク解析を用いた手法^{5), 7), 12)}や主成分分析法を用いた手法が挙げられる^{5), 6)}。

本研究ではポータブル近赤外分光装置および可視紫外分光法を用いてプラスチックフィルムの判別における色および厚さ、粒径の影響について検討したので報告する。

平成16年10月5日受付；平成16年11月19日受理

* 秋田大学工学資源学部

〒010-8502 秋田市手形学園町1-1

** 秋田県総合食品研究所

〒010-1623 秋田県秋田市新屋町字砂奴寄4-26

*** オプト技研株式会社

〒107-0062 東京都港区南青山5-1-3

† Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University, Tegata Gakuencho, Akita 010-8502, Japan

†† Akita Research Institute of Food and Brewing, Arayamachi, Akita 010-1623, Japan

††† OPT Research, Inc., 5-1-3, Miami-Aoyama, Mimato-ku, Tokyo 107-0062

Table 1 Fifteen distinguishable plastics by the package software.

Abbreviation	Materials
ABS	Acrylonitrile Butadiene Styrene
AS	Acrylonitrile Styrene
PA	Polyamide(Nylon)
PBT	Polybutyleneterephthalate
PC	Polycarbonate
PC/ABS	Polycarbonate/ABS
PE	Polyethylene
PET	Polyethyleneterephthalate
PMMA	Polymethylmetacrylate
POM	Polyacetal
PP	Polypropylene
PS	Polystyrene
PUR	Polyurethane
PVC	Polyvinyl Chloride
PVDC	Polyvinylidene Chloride

2. 実験方法

2.1 装置

近赤外分光分析装置は主にオプト技研製 PlaScan-SH を用いた。PlaScan-SH は、分光方式に音響光学可変波長フィルタ (acousto-optical tunable filter) を採用しており、近赤外領域の反射スペクトルを迅速にかつ高分解能で測定できる。装置の小型化 (寸法: 250 mmL×150 mmW×60 mmD, 重量: 1.6 kg) により、持ち運びが容易で現場測定も可能であるという特長がある。さらに、15種類のプラスチックの判別を可能にするソフトウェアが標準装備されているため、表1に示す15種類のプラスチックを判別できる。

試料の可視紫外吸収スペクトルは、分光光度計 U-2000A (日立) を用いて190-1100 nm の領域を測定した。

2.2 サンプル

廃プラスチック素材として80点を収集し、供試試料とした。1100-2500 nm の領域で測定を行った。装置に附属の判別ソフトウェアによる事前検討の結果、供試試料は8種類に判別された。そのうち、色の影響の検討にはポリプロピレン製の透明フィルム1点と着色フィルム9点を用いた。一方、測定対象物の物理的状态が異なる場合があるので、これらとスペクトルの関係を調べるため、粉碎前後のPET ボトルサンプル (粉碎後0.5-1.0cm ほどの大きさ) 各9点も用いた。また、厚さの影響は、同じ色の試料フィルムを1枚から5枚重ね合わせたときに近赤外スペクトルを測定することで検討を行った。

2.3 スペクトルの処理・解析

スペクトルデータの解析・処理には、GRAMS (GALACTIC INDUSTRIES CORPORATION), JUSE StatWorks (日本科学技術研修所) を使用した。

1100-2500 nm の領域で、短波長側の1100-1180 nm のスペクトルはノイズが多いため解析する際、この部分は使用しなかった。この飽和とノイズの現象は、装置の光学配置の影響が強く出ているものと考えられる。NIR 原スペクトルにはベースラインシフトが認められたので、正規標準化処理により系統誤差

を除去した。また、原スペクトルから二次微分して、バーコード化処理を行った。二次微分処理をさらに発展させ、二次微分が吸光度の値が正の場合を1とし、ゼロ以下の場合を0とする2値化変換によって得られたスペクトルをバーコードスペクトルと呼んでいる⁹⁾。

3. 結果と考察

3.1 ポリプロピレン試料の色と NIR スペクトルの関係

図1には、種々の色のポリプロピレン試料の400-800 nm, 1100-2500 nm の可視と NIR 原スペクトルを示す。440-800 nm の可視領域で、異なる色のサンプルによって、スペクトルの形状が異なった非常に強い吸収がある。水色と青色のスペクトルの形状はほぼ同じであり、透明のものは吸光度が全波長で0に近い、可視領域の部分で色によって色素の違うことは明らかである。一方 NIR 領域においては、可視領域と比べてスペクトル形状はほとんど変わらない。しかし、色ごとに小さな差はある。このことは、プラスチック全体として、約1%以下で含まれる顔料を考慮すると、プラスチックの NIR スペクトルの反射及び散乱光強度がバラツキの原因は、試料の表面状態やロット毎によるプラスチックの重合度の偏差が原因であると考えられる。そして、測定されるスペクトルには、試料ごとにベースラインが上下するような加算的な変動や、スペクトル全体にわたる乗算的な変動が現れる。そこで、個々のスペクトルから全波長にわたるスペクトルの平均を差し引き、さらにその標準偏差で割ることによって、全てのスペクトルの吸光度値が平均0, 標準偏差1となるような正規標準化処理を行った⁸⁾。処理の過程は下の計算式で表される。

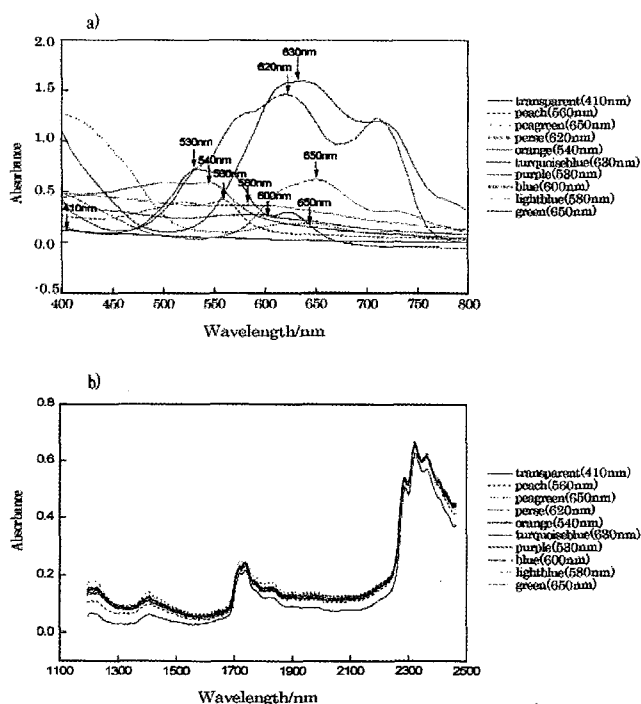


Figure 1 Visible (a) and Near infrared (b) spectra of sample for various colored polypropylene (PP) films. Parentheses in figure indicate absorption maxima in visible region.

Table 2 Assignments for the NIR bands of the plastics.

Wavelength/nm	Assignments
1195	C-H str. second overtone (CH ₃)
1215	C-H str. second overtone (CH ₂)
1395	2×C-H str. + C-H def. (CH ₃)
1715	C-H str. first overtone (CH ₂ CH ₃)
1729	C-H str. first overtone (CH ₂)
2280	C-H str. + C-H def. (CH ₃)
2323	C-H str. + C-H def. (CH ₂)

$$A_{\text{std}} = (A_n - \bar{A}) / \sigma \quad (1)$$

ここで A_{std} , A_n , \bar{A} , σ は正規標準化吸光度, 吸光度, 吸光度平均, 吸光度標準偏差である。

図2は正規標準化スペクトルを示す。処理後はにスペクトル間の差が小さくなった。表2には、ポリプロピレンフィルムの近赤外領域における吸収バンドの化学的帰属を示す⁹⁾。1395 nm 周囲の領域は CH₃ 基に帰属されるピークであるが、水色、透明の試料ではスペクトル形状がわずかに異なっているのが観察された。ポリプロピレン分子中には CH₂ 基があり、重合しても末端の CH₃ が残るため、重合度によって CH₃ の関与するピークの吸光度が変化すると予想される。このことは PE の方ではより顕著である。これは、着色剤の分散性と色ごと、もしくはバッチごとの重合度などの違いが反映したものと考えられる。各々の波長の影響を決定するために、主成分分析を行った

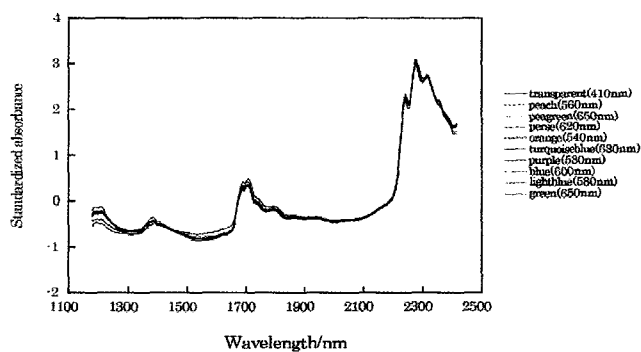


Figure 2 NIR standardized normalization spectra of various colored PP films. Parentheses in figure indicate absorption maxima in visible region.

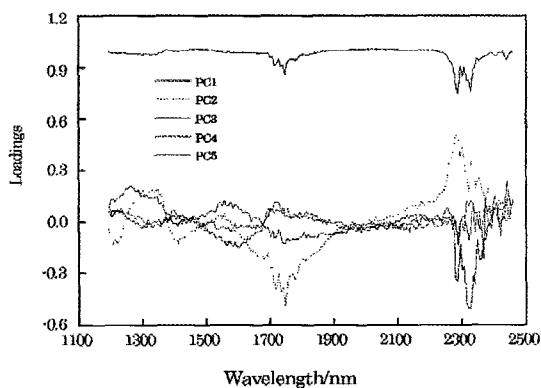


Figure 3 Loading versus wavelength plots for the primary components of the PP film samples.

(図3)。その結果、ポリプロピレン試料について累積寄与率が99.4%で5つの主成分で説明することができる。第1主成分の寄与率は93.6%であり、第2主成分の寄与率は3.2%であることから、この2つの主成分でほとんどの情報が取り込まれたいと考えられる。また1700-1800 nm と2200-2400 nm の2つの波長領域における相関性は、それぞれ強い負の相関と強い正の相関を示した。これも、C-Hを含んでいる CH₂, CH₃ に関与するような領域を示した。それぞれの成分は CH₂, CH₃ に帰属されるスペクトルで構成される事から、得られたスペクトルは PP のものであることが分かる。したがって、NIR 領域においては色彩や含まれる顔料の影響を受けないため、プラスチックの種類判別が容易であると考えられる。

3.2 ポリプロピレンフィルムの厚みと NIR スペクトルの関係

フィルムを1枚から5枚重ね合わせて厚みを変えて近赤外ス

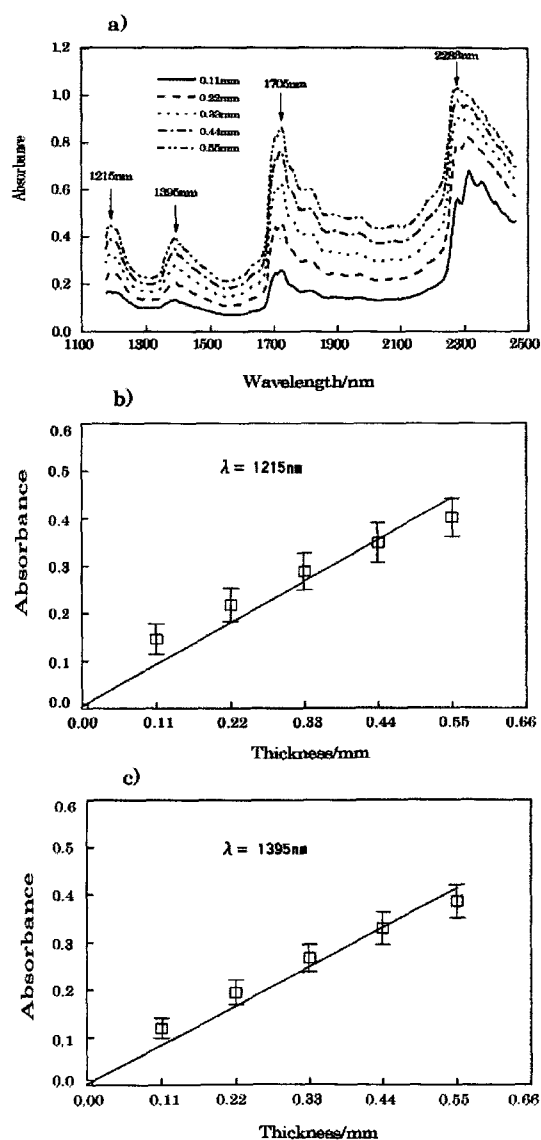


Figure 4 a) Effects of thickness of polypropylene films to original NIR spectra;
b) Plots of absorbance versus film thickness at $\lambda = 1215$ nm;
c) Plots of absorbance versus film thickness at $\lambda = 1395$ nm.

ベクトルを測定した。NIR 原スペクトルに対する試料の厚みの依存性を図4に示す。図4. a) から長波長側2200-2500 nmの高い吸光度を示す、ピークでは飽和によるスペクトル形状の変化が認められた。図4. b) に示すように、ピーク波長1215 nm, 1395 nmにおいては吸光度がサンプルの厚みに直線状な比例関係が得られた。厚さが増すと光路長が長くなり、吸光度が大きくなる。透過反射法で異なる厚さのサンプルが明確に区分できることが分かった。

次に、ポリプロピレン試料の正規標準化スペクトルデータに基づく主成分分析を行った。図5には主成分スコア散布図を示す。この図から、それぞれの厚みによって五つのグループに分けられることがわかった。図6は各厚さに対する各色における主成分1スコアをプロットしたものである。厚さが増すと主成分スコアは増大し、良好な直線関係が得られた。主成分1はポリプロピレン試料自体の寄与率が非常に高いため、色に関係がなく厚さを決定できる。

3.3 測定サンプルの物理的状態と NIR スペクトルの関係

測定対象物の物理的状態のプラスチック判別への影響を調べるため、市販されているPETボトル(耐熱ボトル, 耐熱圧ボトル, 耐圧ボトル, アセプチック包装用ボトル)の4種類を5 cm角に切ったもの(T), カッターで傷処理(C), 粉碎処理したもの(D)の計32検体を測定サンプルとした。図7には、粉碎前後のPETのNIR原スペクトルを示す。図7から粉碎前

後のサンプルのスペクトル形状とピークの差はほとんどないが、粉碎した試料の吸光度は粉碎前より高いことがわかる。このことから、試料の平均粒径や粒度分布および試料セルの充填密度等の特性が、光散乱スペクトルの測定結果に影響を及ぼしている^{10), 11)}。

NIR 原スペクトルデータに基づいて主成分分析した。図8は得られたスコア散布図である。粒度や充填密度が、また固体では表面状態や内部構造が試料ごとに必然的に異なり、これらが原因で各種の反射、散乱光の強度や方向にバラツキが生じる。その結果、測定されたスペクトルには、試料ごとにベースラインが上下するような加算的な変動やスペクトル全体にわたる乗算的な変動が現れる。つまり、各試料の散乱特性の違いがスペクトル測定結果に対して強く影響を与える。

3.4 プラスチックの判別

プラスチックの判別による事前検討の結果、PlaScan-SHで供試試料80個サンプルは表1中の8種類(PS, PE, PP, PVC, PVDC, ABS, PC/ABS, PET)に判別された。ここで、原スペクトルを二次微分してから、バーコード化処理して、得られたバーコードスペクトルはピーク強度やマイナス方向の情報量を一部損失するが、これによって試料のよりよい判別が可能になることが今回も確認できた^{5), 6)}。その例として図9に8種類のプラスチックのバーコードスペクトルを示す。全体のプラス

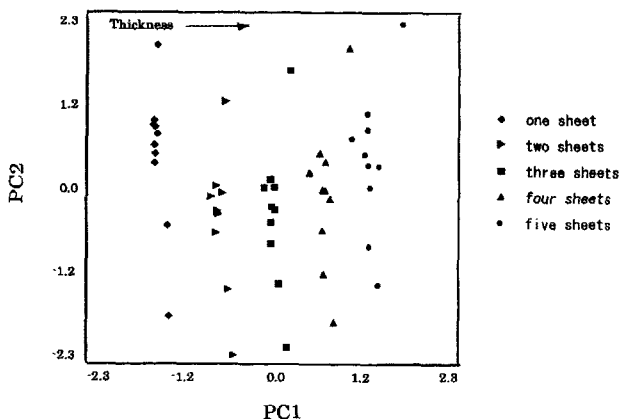


Figure 5 Score plots of PC2 vs. PC1 for colored PP films based on standardized normalization NIR spectra.

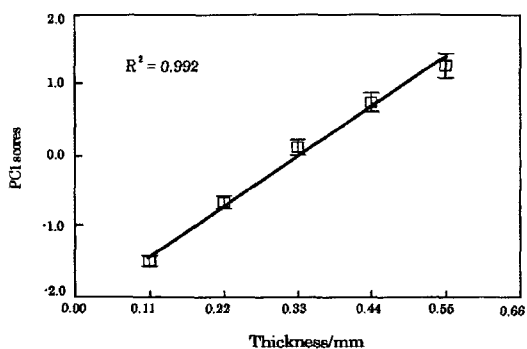


Figure 6 Plots of score in PC1 vs. thickness for colored film samples.

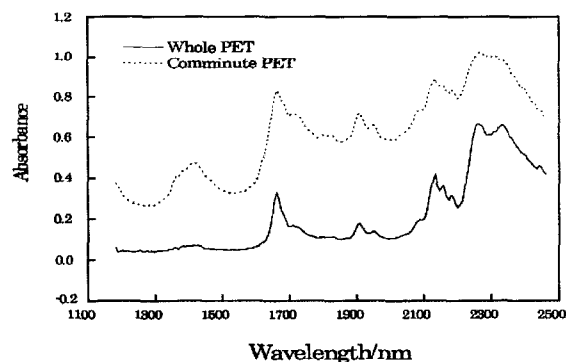


Figure 7 Dependence of shape of polyethylene terephthalate sample on original NIR spectra.

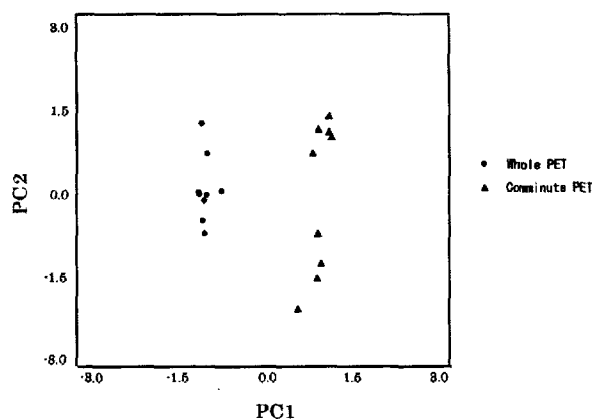


Figure 8 Score plots of PC2 vs PC1 for whole PET and comminute PET samples based on standardized normalization NIR spectra.

チックの判別の中に、NIR スペクトルは試料の表面状態の違い、例えば、形状やさらに汚染（泥、油等の大量の付着）や粒度などといった要因によって反射率が影響を受けやすいので、化学的に構成成分が同じプラスチックでも異なるスペクトル形状を与えることがある。したがって、スペクトル間の類似度を過度に比較すると誤判別の危険性が生じるため、最小限の情報で判別することが望ましい。そこでバーコードスペクトルを用いて主成分分析を行った。図10 a) に示すような主成分スコアプロット（主成分1 vs 主成分2）を得た。8種類の80個プラスチックサンプルがPP, PA, PVC, PVDC, PE, ABS, PS もしくはPET のばらつきの原因が、プラスチック製造工程における密度の差または重合度の差によることである¹²⁾。PP の中には、顔料や厚さの異なるフィルムも含まれているが、材料の判別に影響がないことが分かる（図10 b)）。同様に、PET の中に、

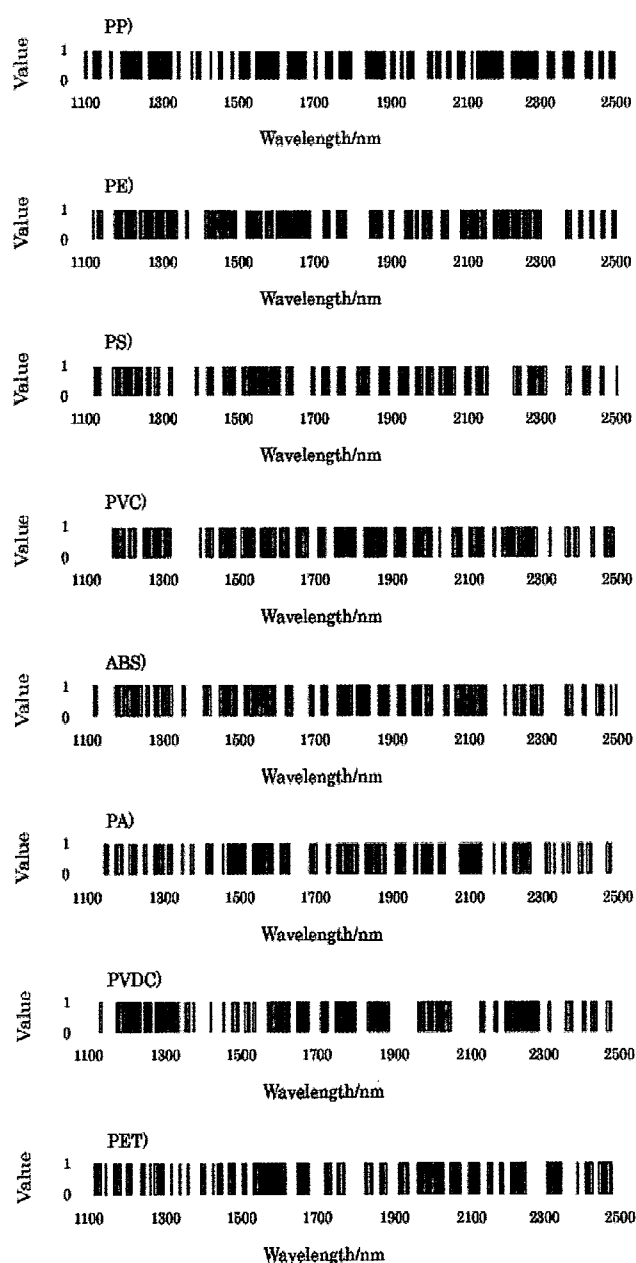


Figure 9 Barcode spectra for PP, PE, PS, PVC, ABS, PA, PVDC, PET films.

粉碎した試料と未粉碎の試料が存在するので、異なる大きさの試料があっても、判別されることを示している（図10 c)）。

4. 結言

本研究はポータブル近赤外分光装置を使用して、廃棄プラスチックの判別を検討した。NIR スペクトルではサンプル中の顔料の色の違いによって無機元素の種類と粒子径の違いがあるためスペクトル強度と形状に多少の違いがあった。しかしながら、主成分分析法を用いることで試料の色と物理的状态に関わらず、厚み、材質の判別が可能であることが分かった。さらに、原スペクトルの二次微分スペクトルからバーコードスペクトルを導出し、主成分分析法と組み合わせると、プラスチックの判別に対して非常に有効である事が分かった。バーコードスペクトルはスペクトル内の情報が著しく欠損されるが、その反面スペクトルが単純化されるため高速判別処理が可能となる。従って、本方法を用いることで、短時間で大量プラスチックの判別

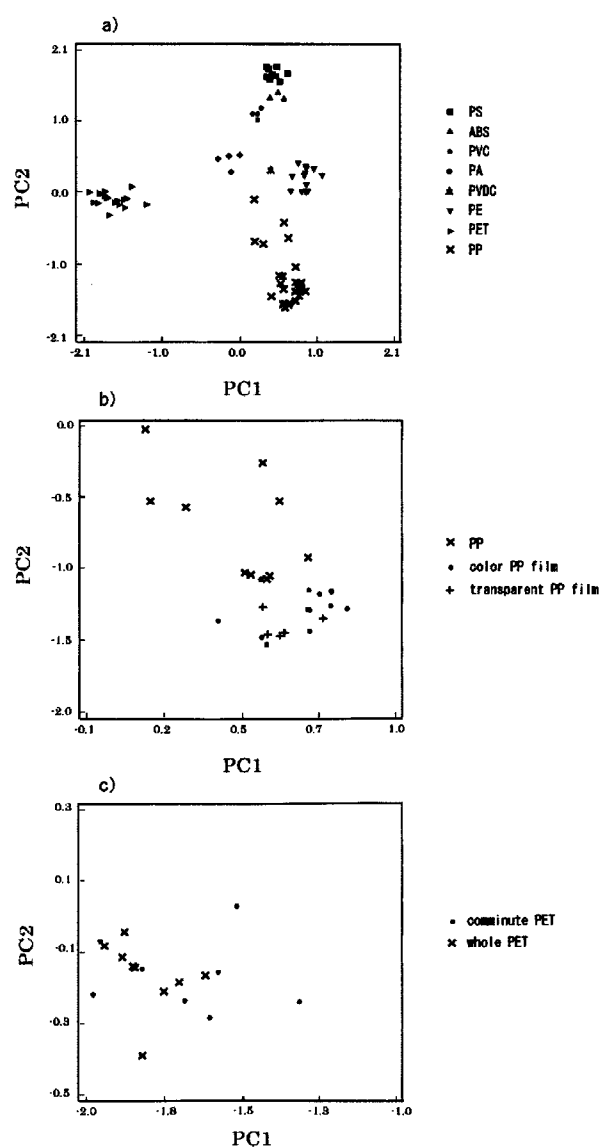


Figure 10 Score plots of PC2 vs PC1 for plastic samples based on the barcode spectra (a), magnification of PP part in a) (b), magnification of PET part in a) (c).

が可能となり、今後のプラスチックリサイクルへ大きく貢献できると期待できる。

引用文献

- 1) 草川紀久：よくわかるプラスチックリサイクル, P31-32, P69-80 (2001), 株式会社工業調査会.
- 2) S.Chiba, A.Hokura, I.Nakai, M.Mizuhira and T.Akai: High-Sensitive and Nondestructive Determination of Trace Heavy Toxic Elements in Plastics by Using Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer with 3-Dimensional Polarization Optics, *Adv. X-Ray. Chem. Anal.*, Japan 35, pp.113-124 (2004).
- 3) K.Sakei, K.Tanabe, T.Matsumoto, H.Uesaka, T.Amano and K.Funatsu: Prediction of Polyethylene Density by Near Infrared Spectroscopy Combined with Neural Network Analysis, *J. Comput. Chem. Jpn.*, Vol.2, No.1, pp.33-40 (2003).
- 4) D.Cozzolino, M.J.Kwiatkowski, M.Parker, W.U.Cynkar, R.G.Damberg, M.Gishen and M.J.Herderich: Prediction of phenolic compounds in red wine fermentations by visible and near infrared spectroscopy, *Anal. Chim. Acta* 513, 73-80 (2004).
- 5) M.Kumagai, H.Suyama, T.Sato, T.Amano, R.Kikuchi, N.Ogawa: Chemical. Meaning of Near Infrared Spectra from a Portable Near Infrared Spectrometer for Various Plastic Wastes, *Int.J.Soc.Mater.Eng.Resour.*, 11, 5-9 (2003).
- 6) M.Kumagai, H.Suyama, T.Sato, T.Amano, N.Ogawa: Discrimination of Plastics using a Portable Near Infrared Spectrometer, *J. Near Infrared Spectrosc.* 10, 247-255 (2002).
- 7) 松本高利, 田辺和俊, 佐伯和光, 天野敏男, 上坂博亨, 近赤外分光測定とニュートラルネットワーク解析を組み合わせたプラスチック廃棄物の非破壊判別, *分析化学*, 48, 483-492 (1999).
- 8) T.H.ウォナコット, R.J.ウォナコット: 統計学序説, 62-67, (1978), 株式会社培風館.
- 9) 岩元睦夫, 河野澄夫, 魚住純: 近赤外分光法入門 (1994), p46-49, 株式会社幸書房.
- 10) P.C.Williams, B.N.Thompson: Influence of whole meal granularity on analysis of hrs wheat for protein and moisture by near infrared reflectance spectroscopy (NRS)¹, *Cereal Chem.*, 55, 1014 (1978).
- 11) K.H.Norris and P.C.williams: Optimization of mathematical treatments of raw near-infrared signal in the measurement of protein in hard red spring wheat. I. Influence of particle size, *Cereal Chem.*, 61, 158 (1984).
- 12) 佐伯和光, 近赤外分光測定とケモメトリックス解析を組み合わせたプラスチック識別に関する研究, 博士論文, (2003).