

近赤外分光法を用いた市販紙中の繊維組成評価法の開発

製紙科 齊藤将人 深沢博之

Development of fiber furnish analysis for commercial paper by near infrared spectroscopy

Masato SAITO and Hiroyuki FUKASAWA

We've been examined that Near Infrared Spectroscopy (NIRS) could apply to analyze the contained pulp qualitatively and quantitatively for paper.

In this report, we inspected whether fiber furnish analysis of the paper by NIRS could apply to commercial.

As a result, it was shown that NIRS could analyze the contained pulp qualitatively for the paper sample mixed various pulp, chemicals, etc. Furthermore, quantitative analysis was possible by PLSR (Partial Least Squares Regression) of NIR spectra. The NIR technique is faster than current staining techniques, and does not require special training. If we could have tested a wider variety of samples, and if we could have optimized the analysis condition, it would be possible to estimate more precisely.

Keywords : NIRS, paper, fiber furnish analysis, qualitative and quantitative analysis, multivariate analysis.

キーワード：近赤外分光法、紙、繊維組成試験、定性・定量分析、多変量解析。

1 はじめに

静岡県内には古紙を原料として使用している製紙会社が多く、製造現場では、様々な古紙が搬入される。製品の強度・風合いなど一定の品質を維持するためには投入する原料の種類を管理する必要がある。しかしながら、実際には、古紙の銘柄を参考に技術者の経験や勘により判別し、混合して原料に用いているのが現状であり、客観的に古紙を評価する方法が必要とされている。一方、相当な熟練と経験を要するJIS P 8120の繊維組成試験法が行える技術者が当センターも含め全国的にも大変少ない状況であり、より簡便な繊維組成試験の方法が求められている。

そこで、誰でも簡便に客観的に古紙を評価する方法として、当センターでは平成25年度から近赤外分光法(Near Infrared Spectroscopy; NIRS)を用いた機器による方法を検討してきた。これまでバージンパルプを用いて作製した紙や模擬的にリサイクルを行った紙について検討を行い、広葉樹漂白クラフトパルプ(LBKP)、針葉樹漂白クラフトパルプ(NBKP)、ケミサーモメカニカルパルプ(CTMP)、麻パルプ、バガスパルプ、広葉樹漂白サルファイトパルプ(LBSP)、コットンリンターパルプ、マーセル化パルプについて、NIRSにより定性・定量分析が可能であることが分かり、NIRSによる繊維

鑑別へ適用可能であることを示した¹⁾。

一方、製紙薬品や填料、古紙パルプや未漂白パルプ(UKP)、塗工層などNIRSへの阻害要因となりうるものが含まれる市販の紙への適用については未検討であった。

今回、これまでの検討で得られた機器による繊維鑑別法が、市販の紙に適用可能かを検証したので、その結果について報告する。

2 方法

2.1 試料

製紙薬品や填料、塗工層、古紙、機械パルプ(MP)、未漂白パルプを含む紙を収集し、測定の妥当性の確認用として当センターで作製した4種を加えて、21種を試料とした。表1に試料の概要を示す。

2.2 染色法による繊維組成試験

JIS P 8120「紙、板紙及びパルプ—繊維組成試験方法」に従い、C染色法により定量分析を行った。なお、重み係数はJIS P 8120附属書3表1を参考に、NBKPは0.9、LBKPは0.45、針葉樹未漂白クラフトパルプ(NUKP)は1.0、広葉樹未漂白クラフトパルプ(LUKP)は0.45、MPは1.3、LBSPは0.9とした。

表1 試料の概要

種類	種類細目	坪量(g/m ²)
上質紙		64
PPC用紙A	高白色度	65
PPC用紙B	高白色度	64
PPC用紙C	低白色度R70	70
PPC用紙D	低白色度R100	64
コーヒーフィルターA	晒	53
コーヒーフィルターB	未晒	53
コーヒーフィルターC	晒/未晒混合	53
新聞原紙		43
更紙		49
段ボール原紙A	中芯原紙	180
段ボール原紙B	ライナー	250
クラフト紙	包装紙	39
塗工紙A	A2コート	102
塗工紙B	A3コート	71
塗工紙C	B2コート	65
塗工紙D	微塗工セミ上質紙	68
センター作製試料A	LBKP/NBKP=8/2	60
センター作製試料B	LBKP/NBKP=6/4	60
センター作製試料C	LBKP/NBKP=4/6	60
センター作製試料D	LBKP/NBKP=2/8	60

2.3 近赤外スペクトル測定

約20℃、相対湿度約50%の環境下で24時間以上放置した試料に対し、近赤外分光器matrix-F（Bruker社製）を用いて、室温で反射法により積算回数32回、分解能 8 cm⁻¹の条件で波数領域10,000-4,000cm⁻¹の近赤外スペクトル（NIRスペクトル）を測定した。なお、測定は1 cm角に裁断した試料を5枚重ねて5回ずつ測定した。

2.4 近赤外スペクトル解析

スペクトル測定結果の解析には、多変量解析ソフト The Unscrambler® X ver.10.3（CAMO社製）を使用した。得られたスペクトルの二次微分処理を行った後、7,500-4,000cm⁻¹の範囲で主成分分析（Principal Component Analysis; PCA）、部分空間法（Soft Independent Modeling of Class Analogy; SIMCA）による分類予測及び部分最小二乗回帰分析（Partial Least Squares Regression analysis; PLSR）を行った。また、得られた検量線の評価は、検量線のR²決定係数、妥当性確認用試料の予測誤差の標準偏差を表すRMSEV（Root Mean Square Error of Validation）、及び評価試料の標準偏差と未知試料の標準誤差の比を表すRPD法（Ratio of the standard error of Performance to the standard Deviation）を用いて行った。なお、RPD法では、RPD値が2.3以下だと精度が低く、2.4～3.0であれば実用的な精度を持ち、3.1～4.9の場合は精度が高く問題のない推定ができ、5.0以上であれば精度が非常に高いと判断される²⁾。

3 結果及び考察

3.1 染色法による繊維組成試験

JIS P 8120に従い、全試料の繊維組成試験を行った結果を表2に示す。LBKPとNBKPだけでなく、UKPやMP、SPを含め、様々なパルプが含まれた試料であることが分かる。

表2 染色法による繊維組成試験結果

種類	各種別繊維の割合(%)					
	LBKP	NBKP	LUKP	NUKP	MP	LBSP
上質紙	89	11	0	0	0	0
PPC用紙A	100	痕跡あり	0	0	痕跡あり	0
PPC用紙B	100	痕跡あり	0	0	0	0
PPC用紙C	54	22	0	0	24	0
PPC用紙D	56	24	0	0	20	0
コーヒーフィルターA	0	100	0	痕跡あり	0	0
コーヒーフィルターB	0	0	0	100	0	0
コーヒーフィルターC	0	9	0	91	0	0
新聞原紙	47	20	0	0	33	0
更紙	33	29	0	0	38	0
段ボール原紙A	0	24	27	40	3	6
段ボール原紙B	0	痕跡あり	痕跡あり	100	0	0
クラフト紙	3	2	13	82	0	0
塗工紙A	100	痕跡あり	0	0	0	0
塗工紙B	69	31	0	0	0	0
塗工紙C	35	32	0	0	33	0
塗工紙D	49	31	0	0	20	0
センター作製試料A	79	21	0	0	0	0
センター作製試料B	64	36	0	0	0	0
センター作製試料C	37	63	0	0	0	0
センター作製試料D	23	77	0	0	0	0

3.2 定性分析

PCAにより全試料の繊維鑑別を行った。第1主成分(PC1)対第2主成分(PC2)の主成分スコアプロットを図1に示す。塗工紙とそれ以外の紙がはっきりと分離されている。このことから、NIRSスペクトルのPCAにより様々な紙に対して塗工紙であるかどうかの定性分析が可能であることが分かる。NIRSの吸収ピークの帰属はできなかったが、塗工層の成分であるバインダー(SBラテックス、澱粉など)による吸収が寄与しているのではないかと考えた。今回の結果では明確な傾向は出なかったが、同じ原紙で塗工量の違うサンプルを調製したり、各種塗工紙サンプルを集めたりすることや、反射法だけでなく透過法も用いるなど、さらに検討すれば塗工量の判別ができる可能性もあると考えられる。

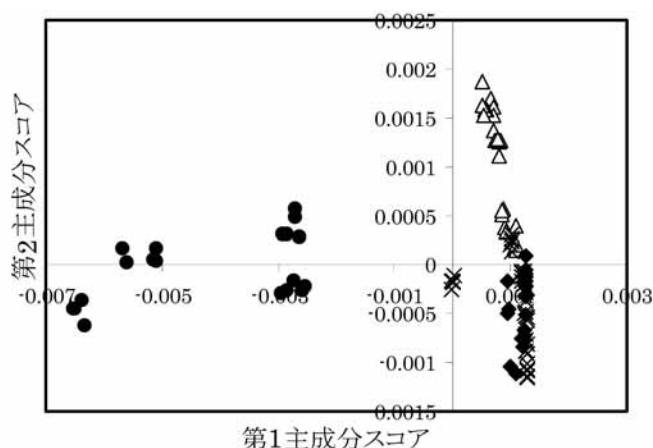


図1 NIRスペクトルのPCAから得られた全ての紙試料の主成分スコアプロット

●：塗工紙、△：MPが含まれる紙、
◆：UKPが含まれる紙、×：その他の紙。

次に、塗工紙を除いた残りの試料についてのPC1対PC2の主成分スコアプロットを図2に示す。その結果、MPを含む紙のグループ、UKPを含む紙のグループのある程度の判別ができた。しかし、それぞれ重なりがあり、十分な判別ができない。そこで、MPを含む紙の有無を判別するため、SIMCAによる分類予測を行い、MPを含む紙とそれ以外のグループに分けた。これにより、MPの有無の判別が90%の信頼区間で分類可能であることが分かった。特に家庭紙業界では、原料古紙中のMPの有無の判別ができることは重要である。さらに、SIMCAによる分類予測を行い、UKPを含む紙とそれ以外のグループに分けた。これにより、UKPの有無の判別が95%の信頼区間で分類可能であることが分かった。

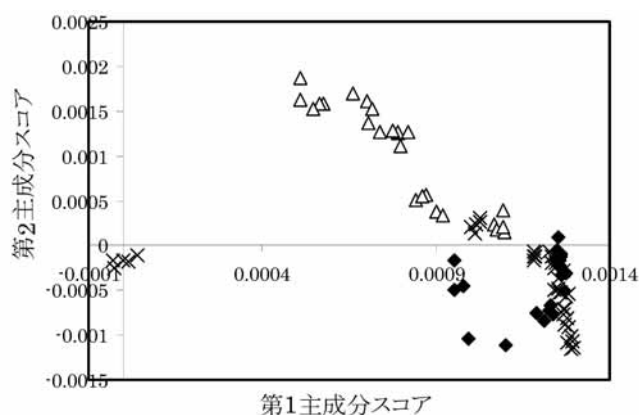


図2 NIRスペクトルのPCAから得られた塗工紙を除いた紙試料のスコアプロット

△：MPが含まれる紙、◆：UKPが含まれる紙、
×：その他の紙。

3.3 定量分析 (LBKPとNBKPの配合率)

塗工紙であるかどうか、MPの有無、UKPの有無が判別できることがわかったので、塗工紙、MPを含む紙、UKPを含む紙を除いた試料のNIRSスペクトルを用いてPLSRを行った。LBKPの配合率の予測結果を図3に示す。また、PLSRにより得られたLBKPとNBKPにおける検量線の R^2 決定係数とRMSEV及びRPD値を表3に示す。

LBKP及びNBKPにおける R^2 決定係数は0.9938と高く、RMSEVは3.404であり、求めたLBKPの検量線のRPD値

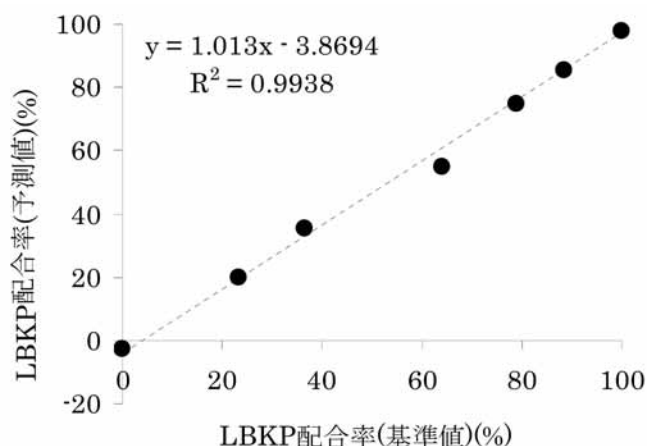


図3 LBKP配合率(基準値)に対するNIRSスペクトルのPLSRから得られたLBKP配合率(予測値) (定性分析により塗工紙とMP、UKPが含まれる紙を除いた試料に対して分析を行った。)

表3 PLSRにより得られたLBKPとNBKPにおける検量線の R^2 決定係数とRMSEV及びRPD値

	R^2 決定係数	RMSEV	RPD
LBKP	0.9938	3.40	12.39
NBKP			5.19

【報告】

は12.39、NBKPの検量線のRPD値は5.19であり、NIRSによって非常に高い精度でLBKPとNBKPの配合率を予測可能であることが分かった。

3.4 全試料による定量分析（全てのパルプの配合率）

定性分析でLBKPとNBKP以外のパルプの入った紙を判別することにより、高い推定精度でLBKPとNBKPの配合率が予測可能であることが分かったが、様々なパルプを含んだ紙が混在する状況であっても定量分析を行える方がより望ましい。

そこで、塗工紙も含めた全試料のNIRスペクトル測定結果を用いて、PLSRを行い、配合率の予測を試みた。

その結果の一例として、LBKPの配合率の予測結果を図4に示す。また、PLSRにより得られた各パルプにおける検量線の R^2 決定係数とRMSEV及びRPD値を表4に示す。

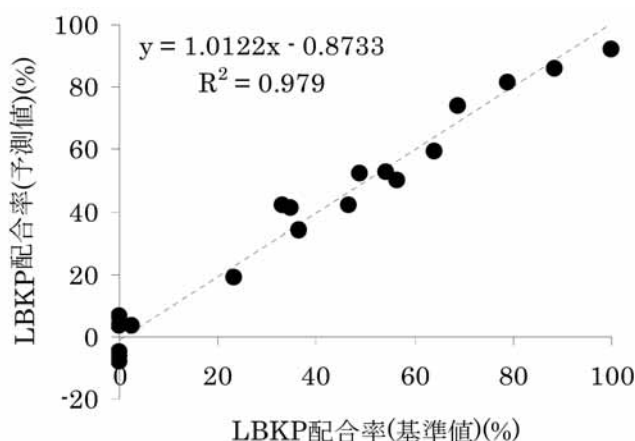


図4 LBKP配合率(基準値)に対するNIRスペクトルのPLSRから得られたLBKP配合率(予測値)（全試料に対して分析を行った。）

表4 全試料を用いたPLSRにより得られた各パルプにおける検量線の R^2 決定係数とRMSEV及びRPD値

	R^2 決定係数	RMSEV	RPD
LBKP	0.9790	5.84	6.72
NBKP	0.9024	9.91	2.80
LUKP	0.6941	4.48	1.85
NUKP	0.9605	10.30	5.26
MP	0.9507	5.06	4.16
LBSP	0.8657	0.87	2.78

R^2 決定係数はLUKPとLBSP以外は0.90以上と高く、RMSEVは0.87～10.30と幅があるものの、検量線のRPD値はLBKPで6.72、NBKPで2.80、LUKPで1.85、NUKPで5.26、LBSPで2.78、MPで2.80であり、LUKP

以外は実用レベルで十分な推定精度を持ち、NIRSによって各パルプの配合率を推定できることが分かった。なお、LUKPとLBSPは配合されている試料が少なく予測に十分な検体数を確保できなかったため、精度が落ちていると考えている。

このように、NIRスペクトル測定の阻害要因となりうると考えられる製紙薬品や填料、古紙パルプやUKP、顔料を含んだ様々な市販紙を試料として用いても、それぞれを分別することなく、NIRSによるパルプ配合率の予測が可能であった。

また、NIRSによる定性・定量分析は従来から行われている染色法と比較して、測定時間を大幅に短縮でき、経験を積まなくても簡便に測定ができる。今後、最適化による精度向上と、検体数増加による信頼性向上も期待できることから、NIRSによる新たな繊維組成試験の適用可能性を示すことができた。

4 まとめ

本研究では、近赤外分光法を用いた機器による繊維鑑別法が市販の紙など実際に流通する紙に適用可能かを検証した。

- (1) NIRSによる繊維鑑別は市販紙に対して適用可能であった。
- (2) 様々なパルプが含まれる新聞原紙や、古紙が含まれる紙、塗工紙であっても適用でき、製紙薬品や填料、塗工層、リサイクルの影響を受けずに、繊維鑑別が可能であることが分かった。
- (3) 塗工紙やMP、UKPが含まれる紙が存在する場合は、まずそれらは定性分析で判別することにより除外し、続いて、残った紙のパルプ配合率を定量分析することで、非常に高い精度でLBKPとNBKPの配合率が予測できた。
- (4) 様々なパルプが混在する状況で定性分析をかけずに直接定量分析を行った場合でも、実用的な精度でパルプ配合率を定量可能であり、繊維鑑別が可能であることが分かった。
- (5) これらの結果から、今回検討したNIRSが新たな繊維鑑別試験法として適用できる可能性があることを示すことができた。

謝辞

本研究を進めるにあたり、近赤外分光分析及び多変量解析に関して御指導いただきました国立大学法人名古屋大学大学院生命農学研究科土川寛教授、稲垣哲

也助教に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 河部千香 他：紙に含まれる木材パルプの複合的評価手法の開発（第1報）．静岡県工業技術研究所研究報告，第7号，65-71（2015）.
- 2) Williams P.C. : Implementation of near-infrared technology, In “Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries”, 2nd ed. (American Association of Cereal Chemist Press), eds. Williams P.C. et al., pp.145-169 (2001).