

Application News

No. A461

光吸収分析
Spectrophotometric Analysis

分光分析と多変量解析を用いた食品容器の分類と差異解析

Classification and Profiling of Food Containers by Principal Component Analysis with Their UV-Visible-NIR Spectra

食品・飲料用の容器には様々なものが使用されていますが、容器は食品を“入れる”という役割のみならず、内容物を外気や光などから“護る”という防護の役割も果たしています。光から護るといふ点において、例えば、紫外線をどの程度遮るかを調べることは重要なことと言えます。

今回は、ジュースやお茶等の容器としてよく使用されるペットボトル（ポリエチレンテレフタレート、PET）を主に取り上げ、紫外域～近赤外域の光に対する透過特性を調べました。14種のペットボトルを測定した結果、紫外域と近赤外域の透過率に差があることがわかりました。さらにその測定結果に多変量解析の主成分分析を適用することで、ペットボトルを2次元グラフ上で分類することができました。また食品容器として使用されるポリスチレン容器を測定し、ペットボトルと比較した結果、両者で透過率が大きく異なることがわかりました。本稿では、これらの結果をご紹介します。

M. Sugioka

試料と測定結果

Samples and Results of Measurement

紫外可視近赤外分光光度計 SolidSpec-3700DUV を用いてジュース用 8 点、お茶用 3 点、ミネラルウォーター用 3 点のペットボトル計 14 点（A～N）を測定しました。カッターで切り取った数 cm 角片の透過率を積分球を使用して測定しました。試料を積分球に設置した写真を Fig. 1 に、測定結果を Fig. 2 と Fig. 3 に分けて示します。また測定条件を Table 1 に表示しました。なお、PET 上に別のフィルムが貼られている場合は、フィルムを剥がして PET の部分を測定しています。

スペクトルを概観すると、可視域では違いは少なく、主に紫外域と近赤外域で違いが見られます。この違いは添加剤や厚みなどの違いが起因していると思われ、厚みの違いがかなり大きく効いていると考えられます。ノギス(0.05 mm 単位)で計測した PET の厚みをペットボトルに入っていた内容物とともに Table 2 に表示します。Fig. 4 と Fig. 5 に Fig. 2 と Fig. 3 の紫外域周辺 (250 nm ～ 500 nm) のスペクトルを、また Fig. 6 と Fig. 7 に近赤外域 (1600 nm ～ 2400 nm) のスペクトルを示します。Table 2 と Fig. 4 ～ Fig. 7 を比較すると、凡そ厚い試料ほど透過率が低く、薄い試料ほど透過率が高いことがわかります。例えば、一番厚い 0.55 mm 厚の試料 E は全体に透過率が低く、また一番薄い 0.10 mm 厚の試料 N は全体に透過率が高いことがわかります。

紫外線は食品の劣化を促進し、近赤外線は熱に関係します。また可視光線は内容物の“見た目”や“見栄え”に関係します。今回測定した 14 種のペットボトルに関しては、紫外域と近赤外域の透過率に差が見られ、可視域については大きな差異はない結果となりました。

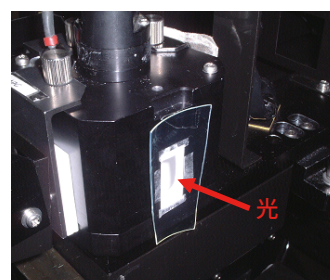


Fig. 1 試料を積分球に設置した状況の写真
Photograph of Sample Set in Integrating Sphere

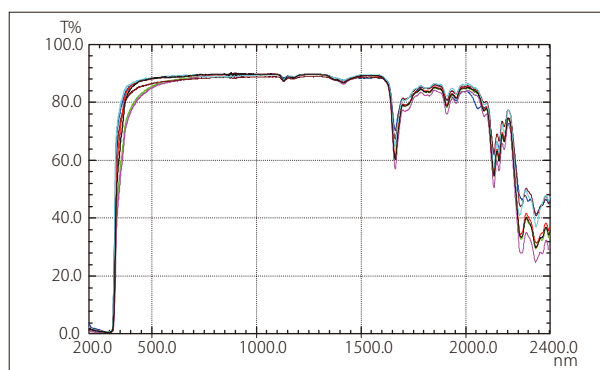


Fig. 2 試料 A～G の透過スペクトル
(赤色：A、青色：B、緑色：C、黒色：D、赤紫色：E、茶色：F、水色：G)
Transmittance Spectra of Sample A to G
(Red: A, Blue: B, Green: C, Black: D, Red Purple: E, Brown: F, Light Blue: G)

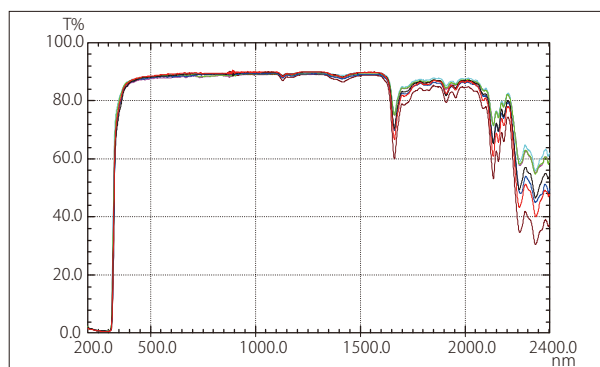


Fig. 3 試料 H～N の透過スペクトル
(赤色：H、青色：I、緑色：J、黒色：K、赤紫色：L、茶色：M、水色：N)
Transmittance Spectra of Sample H to N
(Red: H, Blue: I, Green: J, Black: K, Red Purple: L, Brown: M, Light Blue: N)

Table 1 測定条件
Analytical Conditions

使用装置	島津紫外可視近赤外分光光度計 SolidSpec-3700DUV
測定波長範囲	200 nm ～ 2400 nm
スキャンスピード	中速
サンプリングピッチ	1.0 nm
測光値	透過率
スリット幅	(12) nm
検出器切替波長	870 nm, 1650 nm

Table 2 PET 試料の厚み
Thickness of PET Samples

試料名 (内容物)	厚み (mm)
A (ジュース類)	0.40
B (ジュース類)	0.30
C (ジュース類)	0.50
D (ジュース類)	0.35
E (ジュース類)	0.55
F (ジュース類)	0.25
G (ジュース類)	0.40
H (ジュース類)	0.35
I (お茶)	0.25
J (お茶)	0.15
K (お茶)	0.35
L (ミネラルウォーター)	0.15
M (ミネラルウォーター)	0.35
N (ミネラルウォーター)	0.10

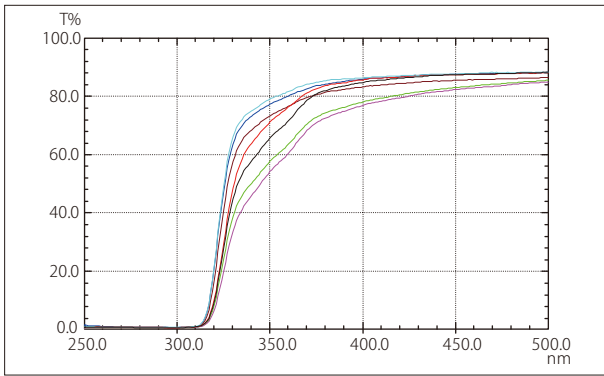


Fig. 4 Fig. 2の拡大図 (紫外域周辺)
Expanded Spectra of Fig. 2 (Ultraviolet Region)
(Red: A, Blue: B, Green: C, Black: D, Red Purple: E, Brown: F, Light Blue: G)

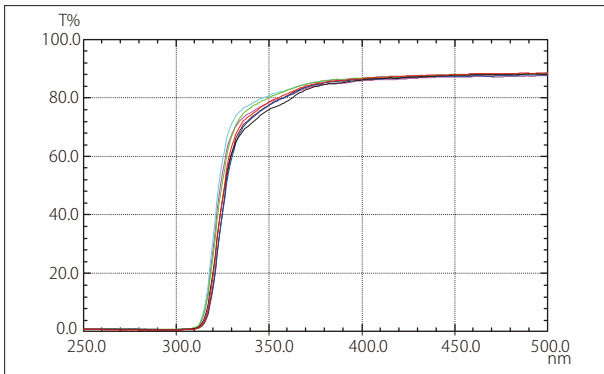


Fig. 5 Fig. 3の拡大図 (紫外域周辺)
Expanded Spectra of Fig. 3 (Ultraviolet Region)
(Red: H, Blue: I, Green: J, Black: K, Red Purple: L, Brown: M, Light Blue: N)

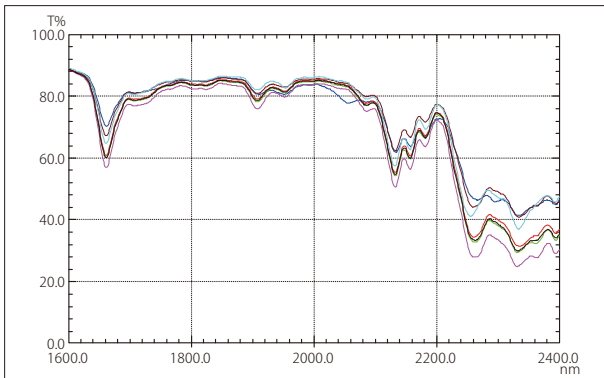


Fig. 6 Fig. 2の拡大図 (近赤外域)
Expanded Spectra of Fig. 2 (Near Infrared Region)
(Red: A, Blue: B, Green: C, Black: D, Red Purple: E, Brown: F, Light Blue: G)

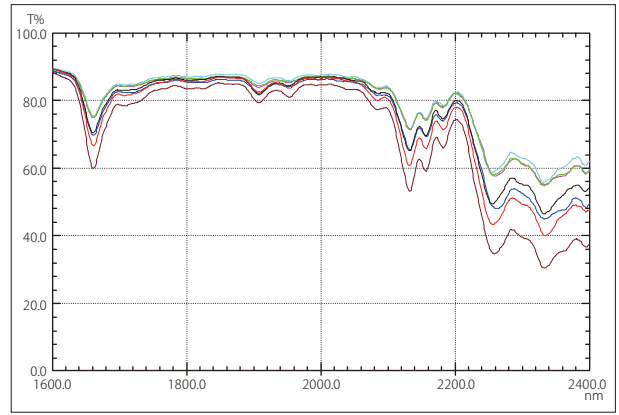


Fig. 7 Fig. 3の拡大図 (近赤外域)
Expanded Spectra of Fig. 3 (Near Infrared Region)
(Red: H, Blue: I, Green: J, Black: K, Red Purple: L, Brown: M, Light Blue: N)

■主成分分析を用いたペットボトルの分類と差異解析

Classification and Profiling of PET Bottles by Principal Component Analysis

上記のPET14点に対し、多変量解析の主成分分析 (Principal Component Analysis, PCA) を用いて分類と差異解析を試みました¹⁾。

第一主成分を横軸、第二主成分を縦軸にしたスコアプロット²⁾をFig. 8に示します。スコアプロットでは近い点ほど“よく似た試料”となります。例えば、試料のCとEや、JとLとNは似ていると考えられます。試料C, EのスペクトルをFig. 9に、試料J, L, NのスペクトルをFig. 10に表示しましたが、それらはよく似ていることがわかります。

Fig. 11にローディングプロット³⁾を示します。ローディングプロットを見ることでスコアプロット上のサンプル点の特徴を把握することができます。Fig. 11の横軸 (第一主成分軸) 方向を見ると、中心から右方向にほぼ全ての波長データに対応するローディングベクトル³⁾成分が正の値としてプロットされています。そのことはFig. 8のスコアプロットで右方向に位置する試料ほど全体の透過率が高いことを意味しますが、それはスコアプロットで右方向にある試料J, L, Nと左方向にある試料C, Eのスペクトルを示したFig. 12を見ることで確認することができます。

一方、Fig. 11の縦軸 (第二主成分軸) 方向を見ると、主に紫外域の波長データに対応するローディングベクトル成分が大きな正の値でプロットされています。そのことはFig. 8のスコアプロットで上方に位置する試料ほど紫外域の透過率が高いことを意味しますが、それはスコアプロットで上方にある試料M, Gと下方にある試料C, Eのスペクトルを示したFig. 13を見ることで確認できます。主成分分析を用いることで、このように多数試料を独立した特徴軸 (主成分軸) を二軸にもつグラフ上で表現することが可能となります。

さらに、別の特徴を捉えた第三主成分を縦軸にして考察します。Fig. 14は第一主成分を横軸、第三主成分を縦軸にしたスコアプロットです。Bだけが上方に孤立した形でプロットされています。このことからBだけ他の試料とは異なった特徴を有していることが推測されますが、BとA, K, Nを比較したFig. 15とその拡大図のFig. 16を見ると、Bは近赤外域で他の試料とスペクトル形状が異なっていることに気づきます。特にFig. 16において赤矢印で示した波長付近のBの形状は明らかに他と異なっています。この違いがスコアプロットで捉えられたと考えられ、BのPETには何らかの添加物等が加えられていると推測されます。主成分分析を使うと、多数試料の中から他とは大きく異なる特徴や性質を持つ試料を見つけ出すことが可能となります。

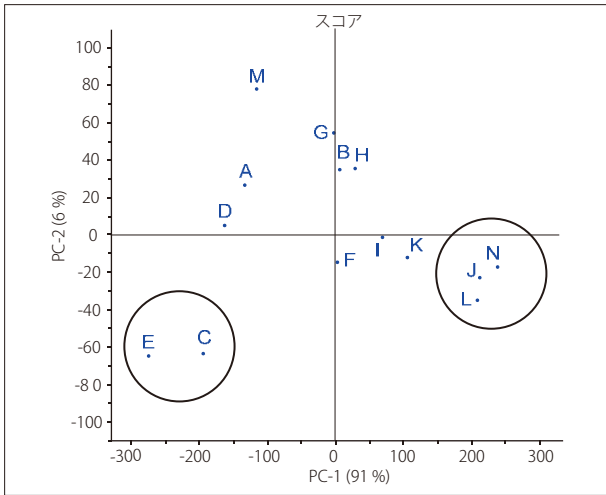


Fig. 8 スコアプロット
Score Plot

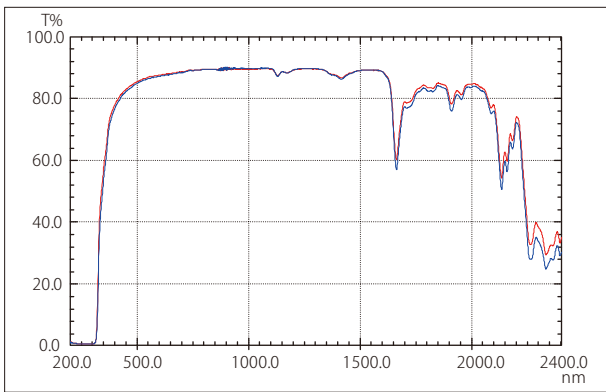


Fig. 9 C, E のスペクトル (赤色: C, 青色: E)
Spectra of C and E (Red: C, Blue: E)

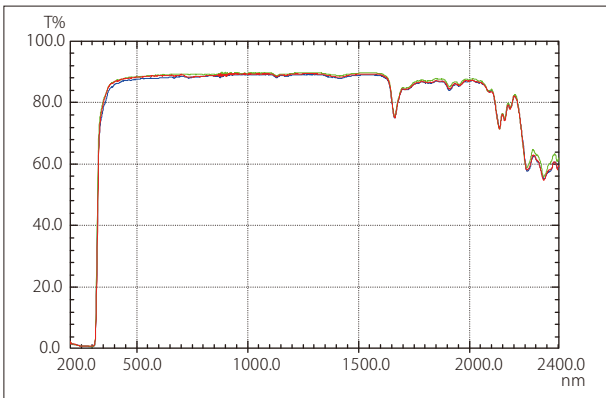


Fig. 10 J, L, N のスペクトル (赤色: J, 青色: L, 緑: N)
Spectra of J, L and N (Red: J, Blue: L, Green: N)

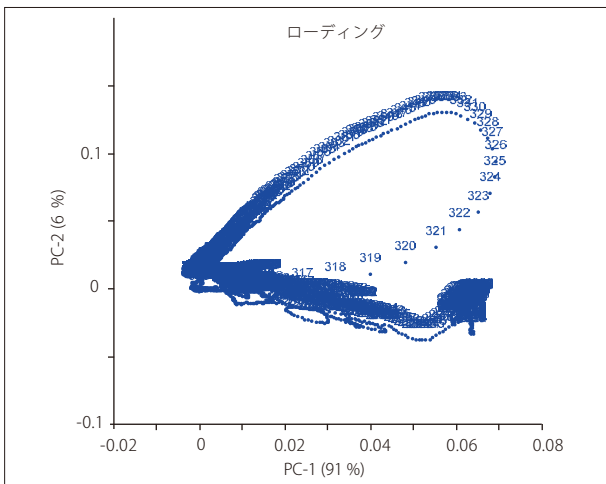


Fig. 11 ローディングプロット
Loading Plot

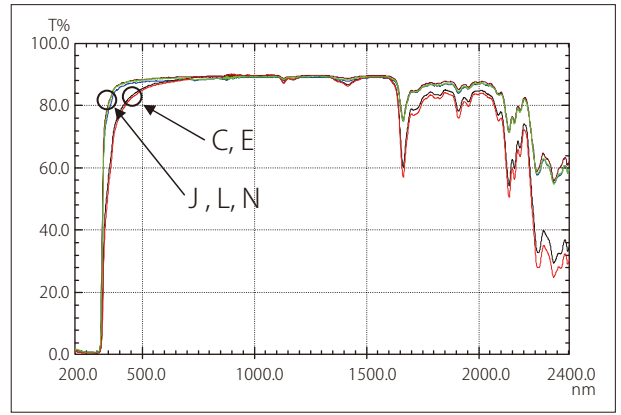


Fig. 12 J, L, N と C, E のスペクトル
Spectra for Group of J, L and N and Group of C and E

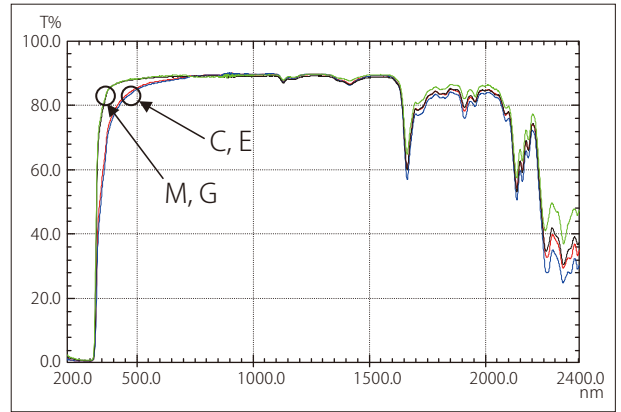


Fig. 13 M, G と C, E のスペクトル
Spectra for Group of M and G and Group of C and E

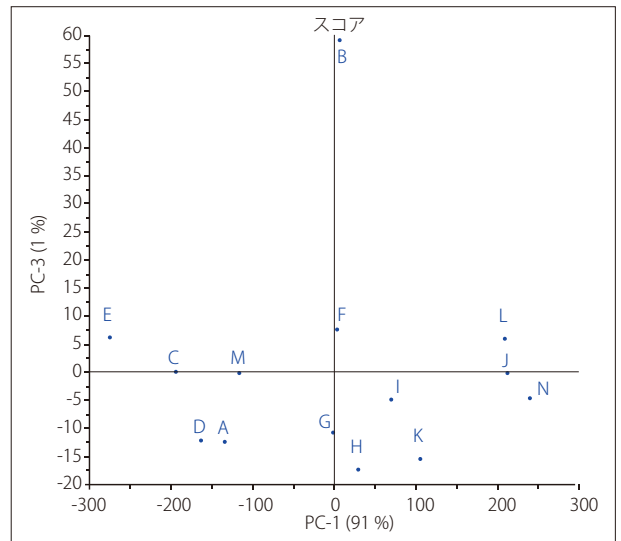


Fig. 14 スコアプロット
Score Plot

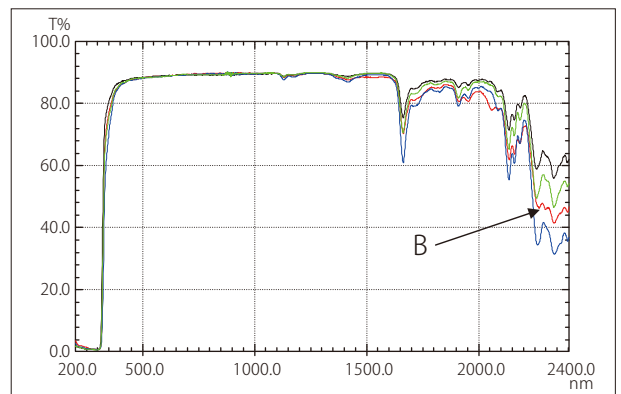


Fig. 15 B と A, K, N のスペクトル (赤色: B, 青色: A, 緑色: K, 黒色: N)
Spectra for B and Group of A, K and N (Red: B, Blue: A, Green: K, Black: N)

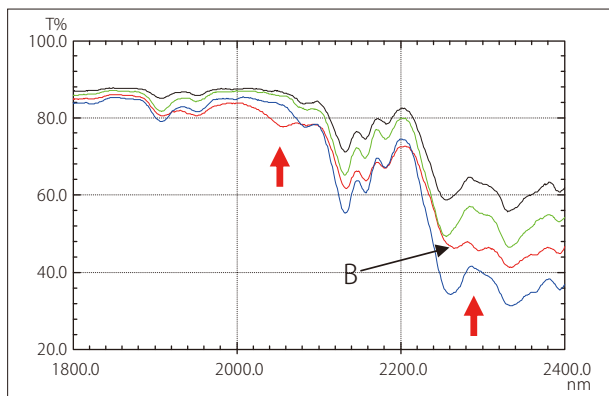


Fig. 16 BとA,K,Nのスペクトル(拡大図) (赤色:B, 青色:A, 緑色:K, 黒色:N)
Spectra for B and Group of A, K and N (Red: B, Blue: A, Green: K, Black: N)

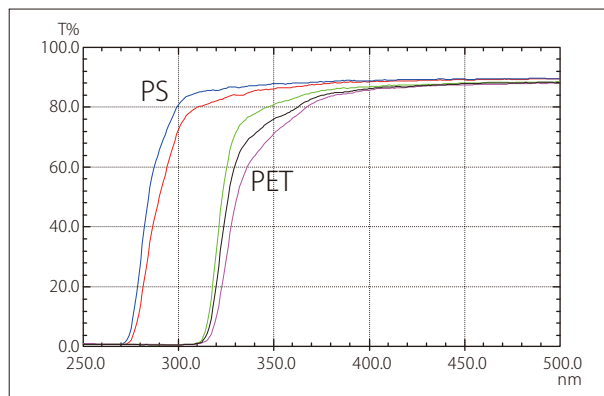


Fig. 18 Fig.17の拡大図(紫外域周辺)
Expanded Spectra of Fig.17 (Ultraviolet Region)
(赤色: PS ①, 青色: PS ②, 赤紫色: A(PET), 黒色: K(PET), 緑色: N(PET))
(Red: PS ①, Blue: PS ②, Red Purple: A(PET), Black: K(PET), Green: N(PET))

■ポリスチレン容器とペットボトルの比較 Comparison between Polystyrene Container and PET Bottle

ポリスチレン(以下PSと略します)容器とペットボトルとの比較を行いました。カップスプーンの蓋とフードパックに使用されている透明なPS容器①と②をそれぞれ測定しました。ノギスで計測した試料の厚みをTable 3に、測定結果をFig. 17に示します。Fig. 17はPETのA, K, Nと比較する形で示しましたが、PSとPETで大きくスペクトルが異なります。250~500nmの紫外域周辺と1600~2400nmの近赤外域のスペクトルをFig. 18とFig. 19に表示します。PSはPETより紫外線をより多く透過し、また1600nm以上の近赤外線も全体的に多く透過していることがわかります。

Table 3 PS 試料の厚み
Thickness of PS Samples

試料名	厚み (mm)
①	0.30
②	0.10

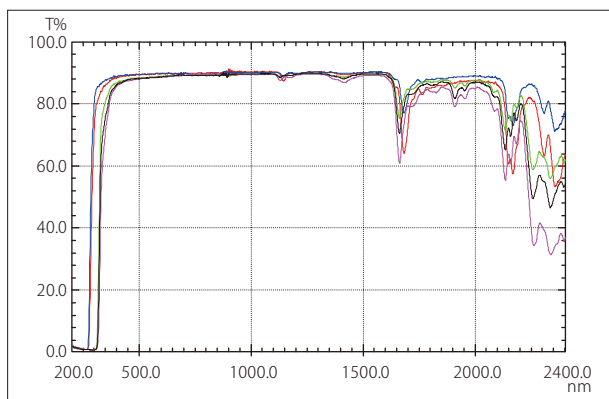


Fig. 17 PSとPETとの比較
(赤色: PS ①, 青色: PS ②, 赤紫色: A(PET), 黒色: K(PET), 緑色: N(PET))
Comparison between Spectra of PS Samples and Those of PET Samples
(Red: PS ①, Blue: PS ②, Red Purple: A(PET), Black: K(PET), Green: N(PET))

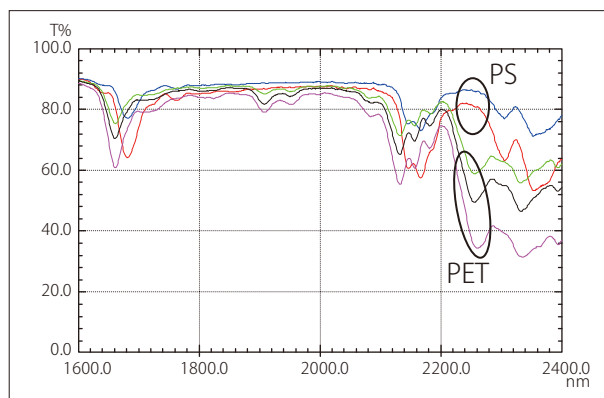


Fig. 19 Fig.17の拡大図(近赤外域)
Expanded Spectra of Fig.17 (Near Infrared Region)
(赤色: PS ①, 青色: PS ②, 赤紫色: A(PET), 黒色: K(PET), 緑色: N(PET))
(Red: PS ①, Blue: PS ②, Red Purple: A(PET), Black: K(PET), Green: N(PET))

■まとめ

Conclusion

多数のペットボトルを測定した結果、紫外線と近赤外線の透過性に違いがあることがわかりました。紫外線は食品の劣化を促進し、また近赤外線は熱に関係することから、内容物防護の点でこれらの透過性を把握することは重要であると言えます。可視光線の透過率はものの“見た目”や“見栄え”に関係しますが、これについてはどの試料とも大きな差異はありませんでした。

測定結果に多変量解析の主成分分析を適用することで、透過率の観点からペットボトルの分類を行うことができ、また特異的なスペクトルパターンを持つものを見つけ出すことができました。さらに、ペットボトルとポリスチレン容器を比較した結果、ポリスチレン容器の方が紫外線と近赤外線をより多く透過することがわかりました。分光分析と多変量解析を組み合わせることで、食品容器類を様々な角度から評価することが可能となります。

- 1) 多変量解析ソフトウェア The Unscrambler® を用いて計算を行いました。The UnscramblerはCAMO社の商標または登録商標です。なお、本解析に関してはデータに対し中心化(mean centering)を行って主成分分析を行いました。
- 2) スコアプロットとは、多次元空間中に表現された各試料の点を二つのローディングベクトル上に射影し、2次元グラフとして表現したものです。ローディングベクトルに関しては下記3)を参照下さい。
- 3) ローディングプロットとは、第一主成分、第二主成分(あるいは他の主成分の組み合わせ)の各ローディングベクトルの対応成分を2次元座標にプロットしたものです。ここでローディングベクトルは、データ行列に対し固有値計算を行うことにより得られるベクトルです。