

# リサイクルプラスチック原料の臭気物質除去に関する研究

三原利之

Study on elimination of the odor substance in the recycled plastic material

Toshiyuki MIHARA

リサイクルプラスチックの臭気を低減するため、リサイクルプラスチックに含まれる揮発性有機化合物を超臨界二酸化炭素を用いて抽出除去した。リサイクルプラスチックに含まれる揮発性有機化合物は、80℃で30分間加熱して揮発させたのちに、加熱脱着装置のついた熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計に導入し測定したところ、超臨界二酸化炭素による抽出処理をしたリサイクルプラスチックからは、揮発性有機化合物は検出されなかった。また、この超臨界二酸化炭素による抽出処理をしたリサイクルプラスチックについて、ニオイセンサを用いた簡易臭気検査を行ったところ、臭気の強さを低減できた。このことから、超臨界二酸化炭素による抽出処理により、リサイクルプラスチックから臭気の原因となる揮発性有機化合物が低減できたと考えられる。

## 1. はじめに

高度成長期以降、「大量生産・大量消費・大量廃棄」によって発展してきた経済システムの一面として生み出された廃棄物は増加の一途をたどり、廃棄物を埋め立てる最終処分場が足りなくなる事態も生じてきた。このため、廃棄物の発生を抑制するとともに、廃棄物をリサイクルすることによって廃棄物の減量を図ることが重要となり、廃棄物のうちで大きな割合を占める容器包装廃棄物の処理が緊急の課題となっている。その対策のために、平成7年に容器包装にかかる分別収集及び再商品化の促進等に関する法律(容器包装リサイクル法)が制定され、この法律に基づいて、家庭から一般廃棄物として排出される容器包装廃棄物には、効率的なマテリアルリサイクル、リサイクル材料の質の向上およびリサイクル材料の普及などが求められている。これまでマテリアルリサイクルされたプラスチック材料は、リサイクルプラスチック特有の臭気のため、車止めなど、屋外で使用される製品に多く使用されてきた。容器包装リサイクル法の指定法人である容器包装リサイクル協会では、住宅・事務所・車両等の居室内での利用等のリサイクル材料の高度な利用を促進するため、リサイクルプラスチックの臭気について評価を行っている。このリサイクルプラスチックの臭気を低減することができれば、室内での利用される製品など、より付加価値の高い製品にも利用でき、リサイクルプラスチックのさらなる普及が期待される。

容器包装を原料とするリサイクルプラスチックは、ポリエチレン、ポリプロピレンが主成分であるが、その他にも食品用の容器包装に使用されるガスバリア性を向上させた積層フィルムや塩素系プラスチック等に加え、容器包装に印刷中に含まれる顔料や割り箸などの木材、食品残渣など、主成分以外の多種多様な物質が含まれており、これらの混入を完全には避けることが難しい。これらの多種多様な物質は、それ自体にも臭気があることが報告されており、松井は、包装

された食品とその包材自体のにおい成分について、包材由来のアルデヒド類、ケトン類、カルボン酸類、および食品由来のリノール酸類、リノレン酸類などの不飽和脂肪酸を挙げている<sup>1)</sup>。さらに、これまでに大川らは熱分解質量分析計を用いて、リサイクルプラスチック中の揮発性有機化合物を測定し、種々のアルコール、アルデヒドおよびカルボン酸類を検出しており、この研究で検討したリサイクルプラスチックの臭気の原因は、リサイクルプラスチックの主成分であるポリエチレンの劣化により生成した揮発性有機化合物であると考察している<sup>2)</sup>。このように、リサイクルプラスチックの臭気の原因は、食品および包装材料、および混入物そのものだけでなく、これらが熱分解されて生成する非常に多種多様な揮発性有機化合物であると考えられ、このことはリサイクルプラスチックの臭気物質の解明を難しくしている。

こうしたプラスチック中に含まれる揮発性有機化合物は、一般に溶媒を用いて抽出することで効率的に除去することができる。溶媒としては、ヘキサン等の有機溶媒が有効であるが、有機溶媒の使用は人体や自然環境への負荷が大きく、また、抽出処理後のポリマーに残る溶媒がプラスチックの加工性について問題を起こす可能性があるため、有機溶媒の使用は望ましくない。こうした有機溶媒による抽出の際の問題を解決する溶媒として、超臨界二酸化炭素を用いた溶媒抽出法が、注目を集めている。超臨界二酸化炭素は、臨界温度(31.1℃)、臨界圧力(7.38MPa)を超えた超臨界状態のとき、液体に近い密度と気体のように低い粘性を持つ液体と気体の中間的な状態となり、このため超臨界二酸化炭素は、プラスチック間の微細な隙間に侵入することができる。また、超臨界二酸化炭素は、典型的な有機溶媒であるヘキサンやトルエンと同程度の極性を持つため、揮発性有機化合物などの低分子の有機物を選択的に抽出することができる。その一方で、リサイクルプラスチックの主成分であるポリプロピレンやポリエチレンなどの高分子材料は超臨界二酸

化炭素に溶解せず、主成分のプラスチック自体は劣化しない。また、抽出後の溶媒は、二酸化炭素ガスとして揮発するため、ヘキサンやトルエンと異なり、ポリマー中への残溶媒や廃液処理についての懸念がない。これまでに超臨界二酸化炭素を用いてリサイクル材料から臭気物質を除去した研究では、Felsvangらが加硫ゴムの臭気を、超臨界二酸化炭素(26 MPa以上)により除去した報告がある<sup>3)</sup>。超臨界二酸化炭素による抽出技術は、一般にはコーヒー豆からのカフェインの抽出やドライクリーニングの溶媒として実用化がされているが、これまでにリサイクル材料に適用した報告例は非常に少ない。

そこで本研究では、リサイクルプラスチック中の臭気物質を除去するため、一般の有機溶媒に比べて抽出効率が格段に高く、リサイクルプラスチックへの残溶媒の心配がない超臨界二酸化炭素を用いて、リサイクルプラスチック中の揮発性有機化合物の除去を検討した。また、臭気物質の除去処理を行ったリサイクルプラスチックについて、ニオイセンサを用いて簡易的に臭気の強さを測定し、超臨界二酸化炭素による臭気物質の除去効果について検討した。

## 2. 実験

### 2. 1 超臨界二酸化炭素による臭気物質の除去

リサイクルプラスチックの超臨界抽出には、岐阜県森林研究所所有の超臨界抽出装置((株)アイテック製)を用いた。超臨界抽出装置装置外観と模式図を、それぞれ図1と図2に示した。超臨界抽出装置は二酸化炭素ボンベ、高圧液体送液ポンプ、冷却装置、耐圧抽出槽、減圧バルブ、流量計から構成される。抽出処理は、抽出するリサイクルプラスチックのペレット3 gを耐圧抽出槽内にセットした後、超臨界二酸化炭素を15 ml/minの流量で4 時間送液した。送液の間、抽出槽内は80 °C、18 MPaに保たれ耐圧抽出槽内の二酸化炭素は超臨界状態を維持した。耐圧抽出槽を通った二酸化炭素は、減圧バルブにより減圧され、二酸化炭素ガスとして装置外へ放出されるため、抽出処理後のリサイクルプラスチック中には超臨界二酸化炭素は残らない。超臨界二酸化炭素処理前および処理後のリサイクルプラスチックの外観を、図3に示す。超臨界二酸化炭素による抽出処理の前後で、試料の色、ひび割れ、発泡などの外観に変化はなかった。

### 2. 2 リサイクルプラスチック中の揮発性有機化合物の測定

超臨界二酸化炭素により揮発性有機化合物の抽出処理をしたリサイクルプラスチックは、ガスクロマトグラフ質量分析計を用いて、リサイクルプラスチックに残留する揮発性成分の測定を行った。ガスクロマトグラフ質量分析計による測定のため、リサイクルプラスチックは、冷凍粉碎機(日本分析工業株式会社製 JFC-300)の粉碎用の試料容器に、試料とタングステンカーバイド製鋼球を入れて、液体窒素中で10 分間予備冷却を行った後、10 分間振とうして、リサイクルプラスチックを粉碎した。



図1 超臨界二酸化炭素抽出装置

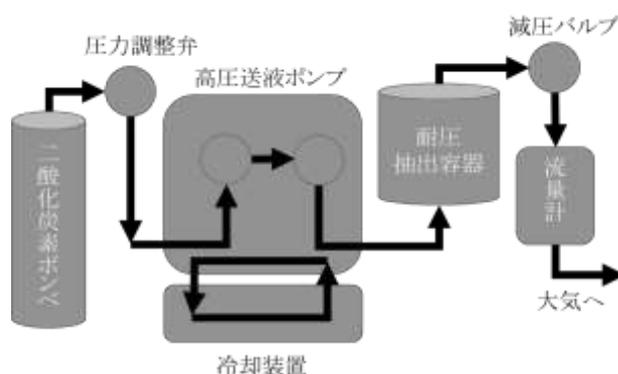
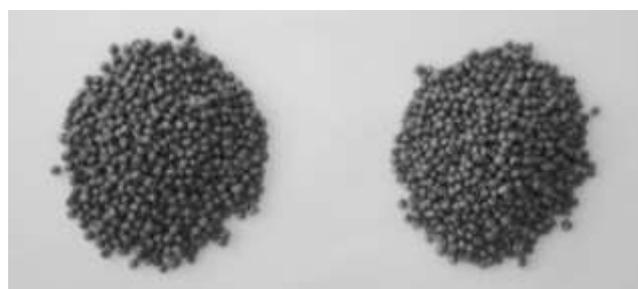


図2 超臨界二酸化炭素抽出装置の模式図



超臨界抽出処理前 超臨界抽出処理後

図3 リサイクルプラスチックの外観

リサイクルプラスチック中の揮発性有機化合物の測定には、加熱炉型熱分解装置(フロンティア・ラボ製 PY-2020iD)とマイクロジェット・クライオトラップ(フロンティア・ラボ製 PY-2020iD)が取り付けられたガスクロマトグラフ質量分析計(島津製作所製 GCMS-QP2010Plus)を用いて、

熱脱着法により測定を行った。リサイクルプラスチックは、ガスクロマトグラフ質量分析計の上流に備え付けられた加熱炉型熱分解装置で、ヘリウム気流下80℃において30分間加熱され、その際に揮発した有機化合物を、カラムの先端部分に取り付けられたマイクロジェット・クライオトラップでキャピラリーカラム先端部を液体窒素で-196℃に冷却することで捕集した。その後、カラム温度を20℃/minで320℃まで昇温し、320℃で14分間保持し、質量分析測定を行った。質量分析測定の測定条件は、次のとおりである。

- キャピラリーカラム: Rtx-5MS (RESTEK製, 長さ 30 m, 膜厚 0.25 μm, 内径 0.25 mm)
- GC注入口温度: 320℃
- MSインターフェイス温度: 280℃
- MSイオン化法: 電子イオン化法(電圧 70 eV)
- 質量スペクトル掃引範囲:  $m/z$  29-600
- MSイオン源温度: 230℃

### 2. 3 ニオイセンサを用いた臭気の簡易測定方法

超臨界二酸化炭素抽出処理したリサイクルプラスチックは、その臭気の程度を検討するため、容器包装リサイクル協会で行われているリサイクルプラスチックの臭気測定法を参考として、ニオイセンサ(ポータブル型ニオイセンサXP-329 III<sub>R</sub>(新コスモス電機製))を用いて臭気測定を行った。このニオイセンサには、酸化インジウム系熱線型焼結半導体センサが使用されており、半導体の表面にニオイ分子が吸着した際の電気抵抗の変化を利用して臭気を数値化している。臭気の測定のためリサイクルプラスチック2gを3Lのにおい袋(近江オドエアーサービス製)にいれ、活性炭を通した空気を2L充填したのちに、恒温槽で80℃で30分間加熱し、測定用の試料とした。その後、ニオイセンサに試料を導入し、測定開始後1分後の出力値を読み取り、その値を臭気の強さとした。

## 3. 結果

### 3. 1 リサイクルプラスチック中の揮発性有機化合物

超臨界二酸化炭素処理前後のリサイクルプラスチック中の揮発性有機化合物のトータルイオンクロマトグラムをそれぞれ図4、図5に示す。

超臨界抽出処理前のリサイクルプラスチック中のトータルイオンクロマトグラムから、100種類以上の揮発性有機化合物が検出され、特に強度の大きかった成分として、炭化水素類、アルコール類、カルボン酸類のほか、スチレン、シロキサンが検出された。その一方で、超臨界抽出処理後のリサイクルプラスチックからは、これらの揮発性有機化合物は検出されなかった。このことは、リサイクルプラスチック中の揮発性有機化合物が、超臨界二酸化炭素により効率的に抽出されたことを示しており、超臨界二酸化炭素によるリサイクルプラスチック中の揮発性有機化合物の抽出除去は、非常に効果があると考えられる。

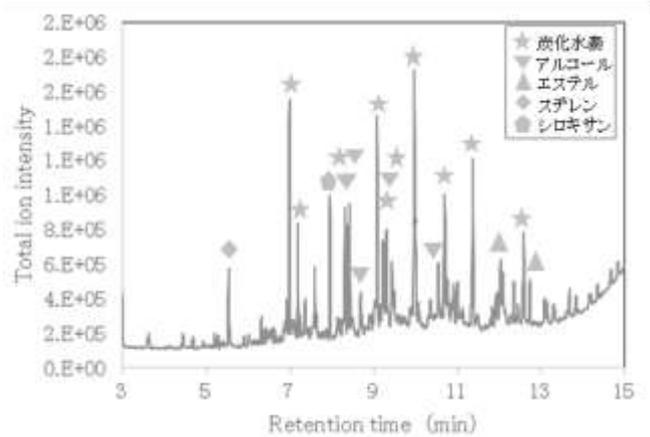


図4 リサイクルプラスチック中の揮発性有機化合物のガスクロマトグラフ(超臨界二酸化炭素抽出前)

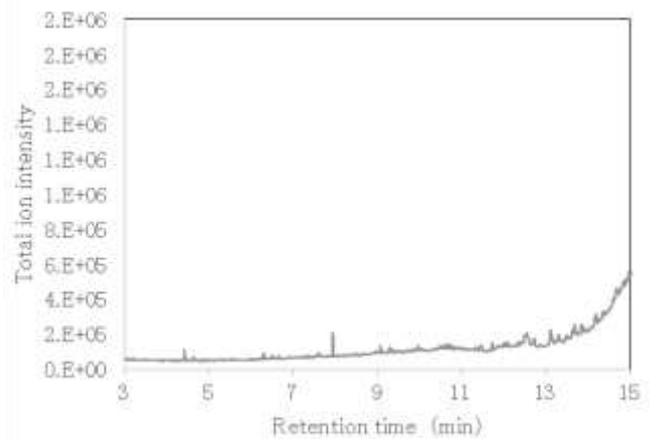


図5 リサイクルプラスチック中の揮発性有機化合物のガスクロマトグラフ(超臨界二酸化炭素抽出後)

### 3. 2 超臨界二酸化炭素による臭気の低減

超臨界二酸化炭素処理したリサイクルプラスチックは、揮発性化合物の除去による臭気の低減の効果を評価するため、リサイクルプラスチックを加熱した際に発生する臭気をニオイセンサを用いて測定し、その結果を図6に示した。

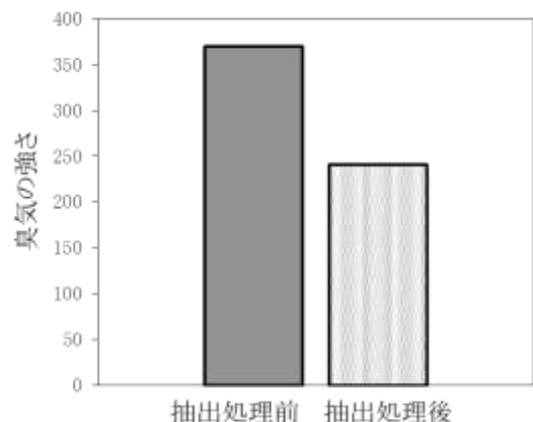


図6 リサイクルプラスチックの臭気測定結果

超臨界二酸化炭素抽出処理をしたリサイクルプラスチックの臭気の強さは、超臨界二酸化炭素抽出処理前のリサイクルプラスチックより、35 %低減した。これは超臨界二酸化炭素処理によりにおいの原因となる主な揮発性有機化合物が、除去されたためと考えられる。

#### 4. まとめ

リサイクルプラスチック原料に含まれる臭気物質を除去するため、超臨界二酸化炭素を用いて、リサイクルプラスチックに含まれる揮発性有機化合物を抽出除去した。臭気物質を除去したリサイクルプラスチックについてニオイセンサを用いた簡易臭気検査を行ったところ、臭気を低減させることができた。

#### 【謝 辞】

本研究を実施するにあたり、リサイクル材料の提供にご協力いただいた県内企業様に心よりお礼申し上げます。超臨界二酸化炭素抽出装置の使用に便宜を図っていただきました岐阜県森林研究所の皆様には感謝いたします。また、超臨界二酸化炭素抽出について研究への貴重なご助言をいただきました岐阜県森林研究所の上辻久敏専門研究員に感謝いたします。

#### 【参考文献】

- 1) 松井, 合成樹脂(プラスチック)製食品容器とにおいについて, におい・かおり環境学会誌, 39巻2号, 108-116, 2008.
- 2) 大川ら, 再資源化プラスチックから発生する臭い成分の分析, 岐阜県産業技術センター研究報告 No.6, 16-19, 2011.
- 3) Brunner, Application of Supercritical Fluids, Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng. 1:321-42, 2010.