

残存するペットボトル中の臭い成分の処理方法 — 数種類の電解水利用 —

野村 正人^{†1}, 根岸 忠志^{†2}, 西川 直樹^{†2}, 佐々木 大五朗^{†2}

Treatment Method for Odorous Components in Remaining PET bottles — Used of several kinds of electrolyzed water —

Masato NOMURA^{†1}, Tadashi NEGISHI^{†2}, Naoki NISHIKAWA^{†2} and Daigoro SASAKI^{†2}.

Abstract

In this study, we conducted a research on a method of using electrolyzed water for the purpose of cleaning used PET bottles. Acidic electrolyzed water has bactericidal and deodorant effects. In addition, alkaline electrolyzed water has a function of emulsifying lipids and the like. Therefore, it was examined whether it could be used as a deodorant utilizing the characteristics of these electrolyzed water. As a result, in particular, it was effectively deodorized when washed with weakly acidic electrolyzed water of pH 3.44, AC 22.1mg/kg.

Keywords: pet bottle, deodorized, electrolyzed water, weakly acidic electrolyzed.

1. 緒言

ペットボトルは用途目的とその便利さから、さまざまな形状の異なるボトルが大量に生産されており、世界的にその数は2017年度に約5831億本に達しているものと推定される¹⁾²⁾。我国では約227億本(2016年度)が消費されている。その約98%が清涼飲料用のペットボトルであり、国民1人あたりの年間使用本数(2016年度)は約183本にも達している。また、ペットボトルリサイクル推進協議会の報告(2016年度)^{3)~5)}によると、約88.8%の割合(重量あたり)で回収され、そのボトル本数は約206億本に相当するということである。一方、最近の地球環境問題のひとつとして取り上げられている回収されないペットボトル(約10%の20億本程度)やレジ袋などが捨てられ、長く海洋上で放置され漂うことにより、長時間の太陽光照射と海水の波動によりマイクロプラスチック化が進み、魚介類の生態系に大きな被害が及ぼされている。ペットボトルの材質であるポリエチレンテレフタレートは海水よりも比重が大きいことから細分化された多くのペットボトルの破片が海底に溜まり、長きにわたり堆積している様子(プラスチック汚染)が観察されている。これらに至るまでの経過から、海洋生物の生態系に大きく影響が及ぼされ、その1つとして、食用魚に紛れ込んだマイクロプラ

スチック魚がマスコミなどの報道機関で取り上げられ、クローズアップされた^{6)~11)}。

そこで著者らは、持続可能な社会形成を目指した飲料業界の3つのR(Reduce, Reuse, およびRecycle)^{12)~15)}の中でも、ペットボトルのリデュース率、およびリサイクル率の向上を期待して本研究を行った。すなわち、使用済みのペットボトルの大きな問題として、内容物の残りが付着している物、あるいは臭いが残っている物など再利用に不向きなものが多く存在している。これらの問題を解決する目的で、今回使用した電解水は酸性電解水とアルカリ性電解水の特性を利用した洗浄方法のやり方を検討することにより、ペットボトルのリデュース、およびリサイクルへの向上が期待されるなどの興味深い結果を得ることができたので、その成果について報告する。

2. 実験

2.1. 電解水の調製方法

消臭効果を目的として使用した電解水は弊社が開発した電解水装置(ESS-ZERO III)の陽極側から生成される次亜塩素酸を主成分とする酸性電解水と陰極側から生成される水酸化ナトリウム水溶液に次亜塩素酸イオンを含むアルカリ性電解水である。その生成方法としては、被電解

^{†1} 近畿大学名誉教授

^{†2} (株)テックコーポレーション

Professor Emeritus of Kindai University

Techcorporation Co.,Ltd.

質の一つである食塩水溶液(0.2%以下)を当社が開発した電気分解装置を用いて、陽極側から pH 値 3.44,有効塩素濃度(以下,AC 値と略)22.1mg/kg の物性を有する弱酸性電解水と④除菌の装置から pH 値 6.42,AC 値 12.3mg/kg の物性を有する微酸性電解水を調製した。一方,アルカリ性電解水については,ESS-ZERO III 装置を用いて,陰極側から生成した pH11.66 の弱アルカリ性電解水と pH13.17 を有する強アルカリ性電解水を使用した。

2.2. 使用したペットボトル中の臭い成分について

使用済みのペットボトル(以下, PP 容器と略し,森林浴成分を含むフィトンチッド液を充填した 1L 容器である)に 500mL の水道水,酸性電解水,およびアルカリ性電解水を入れて,朝夕時に 10 分間室温で振盪し静置した。翌日の朝に,PP 容器中のそれぞれの液体を新たに入れ替えて,振盪(10 分間)する操作を 1 週間続けて行った。その後,PP 容器を 40~50℃の温浴中で 30 分間温めて,SPME ファイバー (Carboxen/PDMS Stable Flex, Film Thickness : 85 μm, Maximum Temperature : 320℃) に揮発成分を吸着させた¹⁶⁾。ついで, GC-MS 注入口に SPME ファイバーを挿入し,ファイバーに吸着させた香気成分を 250℃で 30 分間加熱脱着を行ない, GC-MS (GC : Alilent 7890A, MSD : Agilent 5975C) を用いて分析した。分析条件は, Column : J&W DB-WAX(0.25mm I.D.×60 m), Column temperature : 40℃(5min hold)~5℃/min~220℃(39min hold), Injection temperature : 250℃, Carrier gas : He で行なった。

3. 結果および考察

今回の電解水を利用した PP 容器中の洗浄を兼ねた消臭方法では,水道水での洗浄と pH 値,ならびに AC 値が異なる 2 種類の酸性電解水,および pH 値が異なる 2 種類のアルカリ性電解水の効果を明らかにした。使用した PP 容器は森林浴の揮発成分を水に浸透圧で溶解した液体を充填したものであり,その残留揮発成分を GC-MS 装置で分析したところ,使用済み(未処理)のポリ容器中に残存している臭い成分を SPME 法(固相マイクロ抽出:Solid Phase Microextraction (液相をコーティングしたヒューズシリカファイバーを用い,対象化合物を吸着し抽出する方法))による GC-MS 分析を行い,未確認成分を含む 100~120 種類の化合物のピークを確認することができた。そのチャートとして,図 1 に示したような未処理チャートを得ることができた。その中で主な特定成分としては 57 成分を確認することができ,成分のリテンションタイム(以後, R.T(min)と略す)が早い範囲(R.T:2~10(min)程度)では直鎖状の炭化水素類と芳香族化合物類が主成分であった。一方,R.T が 10~20(min)の範囲では,さまざまな植物に含まれて独特の香気成分の香りを有し,多くの化粧品などに利用されている低分子量のモノテルペン炭化水素類(C₁₀)が主成分であった。また,R.T が 20(min)を過ぎると,含酸素モノテルペン類やセスキテルペン炭化水素類(C₁₅)と

それらのアルコール類が含まれていることを明らかにすることができ,これらの化学成分とそれぞれの電解水との反応による消臭効果を行った。一般にテルペノイドは酸性領域では不安定であると言われており,また,不飽和カルボン酸などはアルカリと反応し易いなどの物性を考慮して,PP 容器中に適度な量の電解水を充填し,数回にわたって振盪することを繰り返し行い,PP 容器中に残っている臭い成分の分析を行い最適な処理方法を検討した。まず,今回は水道水を充填した PP 容器を振盪し,水にはほとんど解けない低分子量の化学物質を選び出し,その消臭効果を検討した。すなわち,種々の化合物(Octene,Decane,trans-4-Decane,Iso-bornyl acetate, α-Cedrene,および cis-Thujopsene)の変化を検討(表 1)した結果,未処理の条件下で大きな減少の変化が認められなかった Octene の割合(%)を基準として,それぞれの電解水の消臭率を求めた。未処理の Octene の GC-MS 割合(%)は 3.7645%を占めており,この数値を基準 100%とし,今回著者らが行った酸性電解水,およびアルカリ性電解水処理後に残存する Octene の減少率の割合から消臭効果率(%)を求めた。その結果,水道水処理を行った場合には,その減少率は 57.0%(3.7645⇒2.1456)となり,最も良好な消臭率が得られた電解水としては,弱酸性電解水を用いて処理した場合であり,Octene のピークが消失(3.7645⇒0)し,その消臭率は計算上 100%であることが示唆された。また,R.T が 25(min)までに出現していたピークが消滅していることから,これらの化合物が PP 容器から発生していた臭い物質として関係していることも考えられることから,人による臭気判定評価を行ったところ,無臭に近いなど良好な判断を得ており,弱酸性電解水で PP 容器を洗浄することで十分にリサイクルが可能な操作となり得たものと考察した。さらに,同じ酸電解水でも pH が中性領域に近い 6.42 を持ち,その AC 値が 12.3mg/kg の微酸性電解水で処理した場合には 71.3%(3.7645⇒1.0833)の消臭効果を発現することが認められ,図-1 に示した GC-MS チャートからもピーク数の減少を確認することができた。一方,アルカリ性電解水を用いた処理方法で弱アルカリ性電解水(pH11.66)を用いた場合には,74.1%(3.7645⇒0.9770)の割合の消臭率が得られ,強アルカリ性電解水(pH13.17)で処理すると 65.9%(3.7645⇒1.2824)の消臭率を示すことが分かった。さらに,それぞれの溶液で処理した後の PP 容器中に残っているとされる微量の臭い成分について,SPME 法による成分分析を行った結果を表 2 に示す。それぞれの水溶液で処理した後の残留成分としては,水処理の方法では精油成分の中でも炭化水素類のテルペノイドが多く残っていることを確認することができた。また,最も消臭効果があった弱酸性電解水処理では残留している植物由来の香気成分(13 成分)が少なく,独特の臭いを感じる要因の成分が取り除かれていることを確認することができた。しかし,PP 容器の素材から溶け出したものと考えられる酸化防止剤である 2,4-Di-t-butylphenol を確認¹⁷⁾することができ

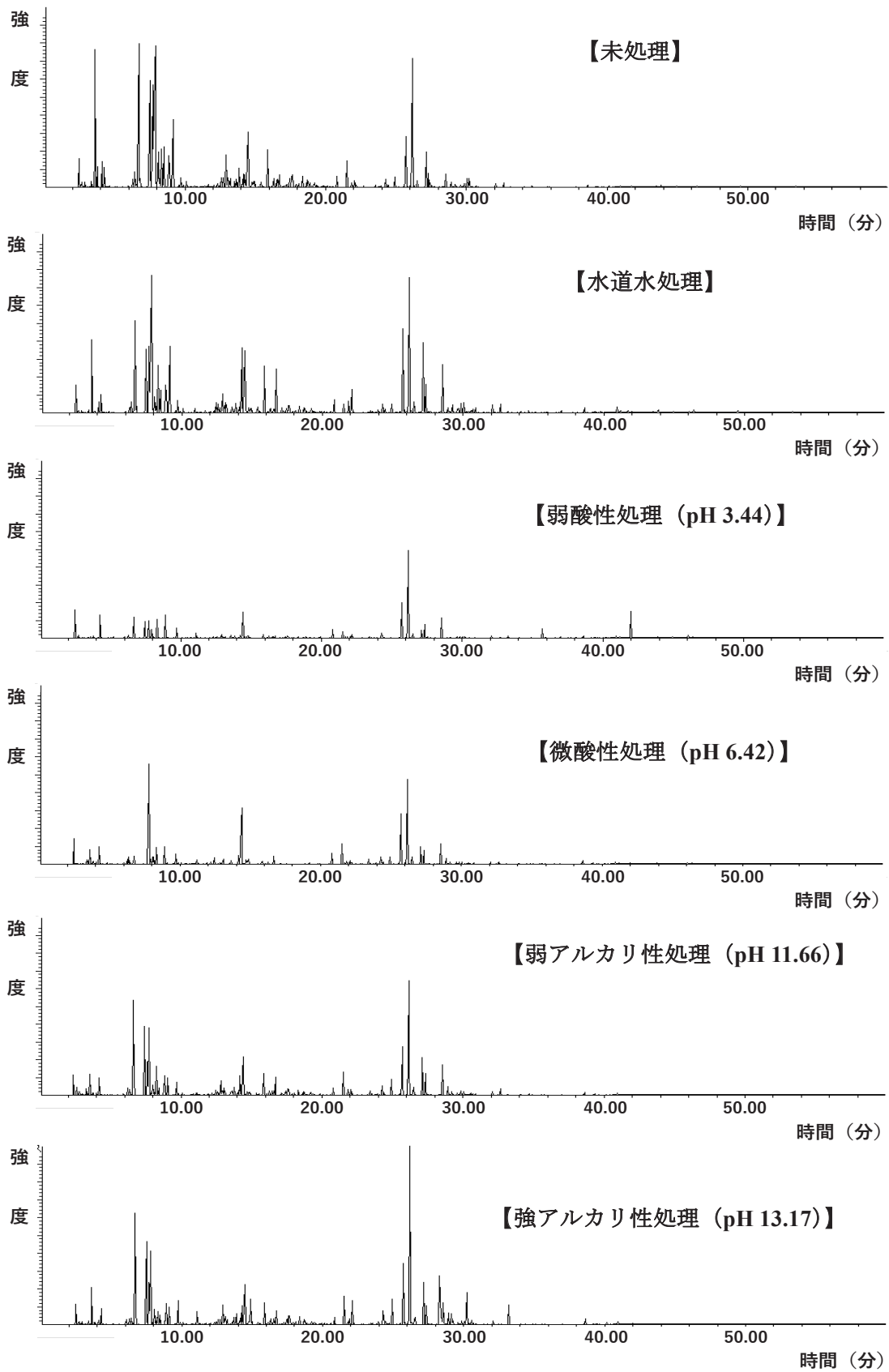


図 1 処理した PP 容器中の残留香气成分の GC-MS チャート

表 1 各種電解水処理後の残留香気成分

No.	R.T. ^{a)}	Compound	Peak Area (%)					
			未処理	水処理	弱酸性	微酸性	弱アルカリ性	強アルカリ性
1	2.70	n-Hexane	0.313	0.178	—	0.088	—	—
2	2.88	Methyl cyclopentane	0.118	0.059	—	—	0.124	0.083
3	3.37	3-Methyl heptane	0.229	0.123	—	—	0.521	0.206
4	3.62	Octane	3.765	2.146	0.183	1.083	0.977	1.282
5	3.77	Acetone	0.702	—	0.254	—	—	—
6	4.10	1-Octene	0.772	0.356	—	—	0.152	0.197
7	4.64	Propyl cyclopentane	0.046	—	—	—	—	—
8	5.98	Benzene	0.073	0.069	0.319	0.243	0.123	—
9	6.31	4-Ethyl octene	0.399	0.280	0.499	0.598	0.597	0.355
10	6.44	5-Methyl nonane	0.719	0.561	0.206	0.877	0.455	0.390
11	6.54	2-Methyl nonane	0.152	0.112	—	0.228	—	—
12	7.89	Decane	14.187	14.714	3.483	20.793	7.462	5.866
13	8.33	5-Methylene nonane	1.779	—	—	—	—	—
14	8.50	5-Methyl-4-nonene	1.790	1.044	—	—	0.575	0.515
15	8.86	trans-4-Decene	2.452	2.556	—	—	—	—
16	9.15	1-Decene	3.591	3.828	0.262	0.211	1.368	0.953
17	9.59	(Z)-2-Decene	0.200	0.075	—	—	—	—
18	9.72	Camphene	0.391	0.555	1.663	1.175	0.981	1.271
19	10.11	Pentyl cyclopentane	0.202	0.168	—	0.175	0.196	0.097
20	12.32	4-Ethyl decane	0.248	0.159	0.367	0.331	0.257	0.140
21	12.43	3-Carene	0.059	0.518	—	—	0.147	0.162
22	12.60	5-Methyl undecane	0.533	0.478	0.304	1.001	0.466	0.362
23	13.22	3-Methyl undecane	0.436	0.424	0.321	1.072	0.423	0.295
24	14.26	D-Limonene	0.713	3.419	0.542	1.074	1.631	1.144
25	14.49	Dodecane	4.661	5.521	5.892	12.049	4.950	3.691
26	14.89	1-Hexyl-3-methyl-cyclopentane	0.431	0.241	0.376	1.251	0.317	—
27	15.41	(E)-5-Dodecene	0.296	0.393	—	—	0.213	0.169
28	15.89	1-Dodecene	1.821	2.469	0.788	—	1.894	1.279
29	16.71	p-Cymene	0.556	1.991	0.426	0.964	1.410	0.770
30	17.05	Mesitylene	0.058	—	—	—	—	—
31	19.91	7-Tetradecene	0.080	—	—	—	—	0.092
32	20.81	Tetradecane	0.482	0.653	1.591	1.456	0.584	0.448
33	21.51	Thujone	1.531	0.483	1.288	2.563	1.835	1.593
34	21.85	4-Isopropenyl toluene	0.208	0.541	0.335	0.450	0.547	0.408
35	22.72	l-Menthone	0.224	—	—	—	—	—
36	24.45	Di-epi- α -Cedrene	0.118	0.219	0.179	0.281	0.239	0.196
37	24.91	Linalool	0.397	0.390	—	0.759	1.129	1.309
38	25.71	α -Cedrene	2.953	4.849	6.622	6.518	4.215	4.605
39	26.16	Isobornyl acetate	6.478	7.486	16.589	10.565	10.373	13.619
40	26.29	Hexadecane	0.095	0.172	0.222	0.224	—	—
41	26.53	β -Cedrene	0.435	0.827	0.886	1.151	0.143	0.868
42	27.14	cis-Thujopsene	1.612	4.033	1.500	2.176	3.071	2.679
43	27.33	4-tert-Butylcyclohexyl acetate	1.189	2.518	3.427	3.912	4.214	2.407
44	27.45	4-tert-Butylcyclohexanone	0.243	—	—	—	—	—
45	28.91	α -Terpineol	0.168	0.314	—	—	—	—
46	29.22	β -Chamigrene	0.126	0.519	0.191	0.325	0.276	0.220
47	29.60	(\pm)-Cuparene	0.276	0.379	0.388	0.141	0.280	0.155
48	29.84	Cedrene-V6	0.166	0.426	0.190	0.273	0.352	0.176
49	30.05	Naphthalene	0.391	—	—	—	—	—
50	30.21	4-tert-Butylcyclohexanol	0.457	—	—	0.314	—	2.250
51	32.65	4-(2,6,6-Trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-3-penten-2-one	0.180	0.384	—	—	0.469	—
52	34.67	trans- β -Ionone	0.071	0.101	—	—	0.120	—
53	38.62	Cedrol	0.107	0.245	0.325	0.389	0.205	0.331
54	40.94	Cedryl methyl ketone	0.062	0.253	0.297	0.214	0.141	0.122
55	41.72	Hexacosane	0.060	—	—	—	—	—
56	43.87	Tetracosane	0.088	0.128	—	0.093	—	—
57	46.40	Eicosane	0.070	—	—	—	—	—
—	—	Others	40.041	32.643	50.085	24.983	46.568	49.295
Total			100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000

a) Retention time (min).

表 2 各種電解水処理後の新たな香気成分

No.	R.T. ^{a)}	Compound	Peak Area (%)				
			水処理	弱酸性	微酸性	弱アルカリ性	強アルカリ性
1	3.85	trans-1-Ethyl-3-methyl cyclopentane	-	-	0.657	-	-
2	4.03	1-Ethyl-1-methyl cyclopentane	-	-	0.289	-	-
3	4.82	Ethyl acetate	-	-	0.164	0.147	-
4	6.48	2-Methyl nonane	-	-	0.438	-	-
5	6.76	3-Methyl nonane	-	-	1.219	-	-
6	8.33	(1S/1R)-(±)-α-Pinene	2.520	5.958	-	2.838	1.013
7	8.55	Toluene	-	-	-	1.916	1.467
8	9.48	α-Fenchene	-	0.138	-	-	-
9	9.86	Artemisiatriene	-	-	0.138	0.095	0.115
10	10.89	β-Pinene	0.217	0.170	-	0.099	-
11	11.11	2-Methyl-1-propanol	-	0.727	-	0.207	0.776
12	11.74	Ethylbenzene	-	-	0.092	-	-
13	12.36	(+)-3-Carene	-	-	-	0.147	-
14	12.74	2-Methyl undecane	-	-	0.211	-	-
15	12.89	Bromodicholomethane	-	-	0.256	-	-
16	13.11	β-Myrcene	0.829	-	-	0.608	0.482
17	13.57	α-Terpinene	0.291	-	-	-	-
18	13.65	1,4-Cineol	0.474	-	-	-	-
19	14.52	β-Phellandrene	-	-	0.180	0.190	0.149
20	14.71	Eucalyptol	-	-	0.760	-	0.225
21	15.52	trans-β-Ocimene	-	-	0.074	0.117	0.085
22	15.86	(2R,5R)-2-Methyl-5-(prop-1-en-2-yl)-2-vinyltetrahydrofuran	0.587	-	-	-	-
23	16.08	β-Ocimene	0.091	-	0.080	0.147	0.129
24	16.26	Styrene	-	-	0.284	-	-
25	17.11	Terpinolene	2.718	-	-	0.210	-
26	19.19	5-Methyltridecane	-	-	0.195	-	-
27	19.45	(-)-(E)-Rose oxide	-	-	-	-	0.179
28	19.80	3-Methyltridecane	-	-	0.122	-	-
29	20.61	(E,Z)-Alloocimene	-	-	-	0.095	0.090
30	21.88	4-Isopropenyltoluene	0.541	0.335	-	-	-
31	22.10	(+)-Isothujone	-	-	-	-	1.384
32	23.41	2-Ethyl-1-hexanol	-	-	-	0.463	-
33	23.95	2-Epi-α-Funebrene	-	0.156	-	-	-
34	24.27	Camphor	-	-	-	0.870	-
35	24.28	(+)-2-Bornanone	-	1.384	-	-	-
36	27.69	α-Himachalene	0.103	-	-	-	-
37	28.92	α-Terpineol	-	-	-	-	0.620
38	30.06	α-Chamigrene	0.519	0.248	-	-	0.170
39	30.56	Citronellol	0.134	-	-	0.236	0.282
40	30.89	Methyl salicylate	0.225	0.100	0.164	0.132	-
41	31.19	Benzyl Alcohol	-	-	-	-	1.212
42	32.09	(+)-Cuparene	0.379	0.388	0.265	0.257	0.209
43	32.65	β-Methyl ionone	0.384	-	-	0.469	-
44	32.65	α-Isomethyl ionone	-	0.153	-	-	-
45	34.12	α-Methyl ionone	0.115	-	-	0.143	-
46	36.98	Amyl salicylate	0.118	-	-	-	-
47	39.35	2-Methyl-3-(2-propenyl)phenol	-	-	-	-	0.082
48	40.16	Carvacrol	-	-	0.083	-	0.085
49	41.19	α-Amylcinnamaldehyde	0.075	-	-	-	-
50	41.23	n-Decanoic acid	-	-	0.194	-	-
51	41.99	2,4-Di-tert-butylphenol	-	4.484	0.106	-	-
52	50.81	(R)-Dihydroactinidiolide	-	0.179	-	-	0.179
-	-	Others	89.680	85.580	94.029	90.614	91.067
Total			100.000	100.000	100.000	100.000	100.000

a) Retention time (min).

た。一方、中性領域に近い微酸性電解水、弱アルカリ性電解水、あるいは強アルカリ性電解水を使用した処理では、同じような成分(20~21)が存在していることを確認することができた。

以上、今回使用した電解水の中でも、電気分解によって生成される塩素ガスから生成される次亜塩素酸が主成分となっている酸性電解水の中でも弱酸性電解水が最も消臭効果があることを明らかにすることができた。この次亜塩素酸は化学的に不安定であり、有機物と接触すると素早く化学反応することから、今回のPP容器の内面に付着して残存しているさまざまな官能基を持った植物由来の化学物質(におい成分)を選択的に消臭することができたものと考察した。

4. 参考文献

- 1) 矢作貴子, 伊藤朋恭, DtT 法によるペットボトルの環境影響評価, 社会情報学研究, **15**, pp.199-215(2006).
- 2) 栗岡理子, ペットボトルの散乱防止対策についての歴史的考察 —ローカルデポジットの教訓と容器包装リサイクル法の限界—, 環境情報科学 学術研究論文集, **3**, pp.253-258(2017).
- 3) PET ボトルリサイクル推進協議会, PET ボトルリサイクル年次報告書 **2016**, pp.1-21.
- 4) 環境省, プラスチックを取り巻く国内外の状況, pp.1-32(平成 30 年 8 月).
- 5) 公益財団法人 日本容器包装リサイクル協会, 年次レポート 2019 平成 30 年度実績報告, pp.1-19(2019).
- 6) 海洋会 海事問題調査委員会, マイクロプラスチック問題について, 平成 28 年度海事問題調査委員会報告書, pp.88-106(平成 28 年度 12 月).
- 7) 環境省, 海洋プラスチック問題について, pp.1-7(平成 30 年 7 月).
- 8) 環境省, 海洋プラスチック問題について, pp.1-14(令和元年 6 月).
- 9) 一般社団法人 日本環境アセスメント協会, 特集「海洋プラスチック問題」, JEAS News, **No.162**, SPRING 2019, pp.2-28.
- 10) 福井美悠, (株)日本政策投資銀行(DBJ) 産業調査部, 我が国におけるプラスチック資源循環ビジネスのフロンティア ~海洋プラスチック問題の解決に向けたケミカルリサイクルの可能性~, 今月のトピックス, No.302-8(2019 年 11 月).
- 11) 一般社団法人 プラスチック循環利用協会, プラスチックリサイクルの基礎知識 2020, pp.1-34(2020.6).
- 12) 伊藤園, 特集:空き容器リサイクルの推進に向けて, S-book, pp.9-10(2007).
- 13) 三菱 UFJ リサーチ&コンサルティング(株), 「容器包装リサイクル制度の施行状況に関する調査」報告書(平成 24 年 3 月).
- 14) プラスチック容器包装リサイクル推進協議会, PPRC ACTIVITY REPORT, pp.1-6(2017).
- 15) 府川伊三郎, 日本のプラスチックリサイクルの現状と課題, (株)旭リサーチセンター, ARC リポート RS-1039(2019 年 9 月).
- 16) 野村正人, 堀下咲紀, 産地の異なる 4 種類の桃 (*Prunus persica* L. Batsch)果皮中の香り成分と糖質分析ならびにその生理活性について, 近畿大学工学部研究報告, **No.52**, pp.15-21(2018).
- 17) 川村葉子, 佐山佳代, 山田 隆, 食品用ポリエチレン, ポリプロピレン及びポリスチレン製品へのガンマ線照射の影響: 添加剤及びその化合物、食品照射, **35**, 第 1, 2 号, pp.7-14(2000).