

第1章 使用済PETボトルからPETシート・トレイへの再生工程とその安全性について

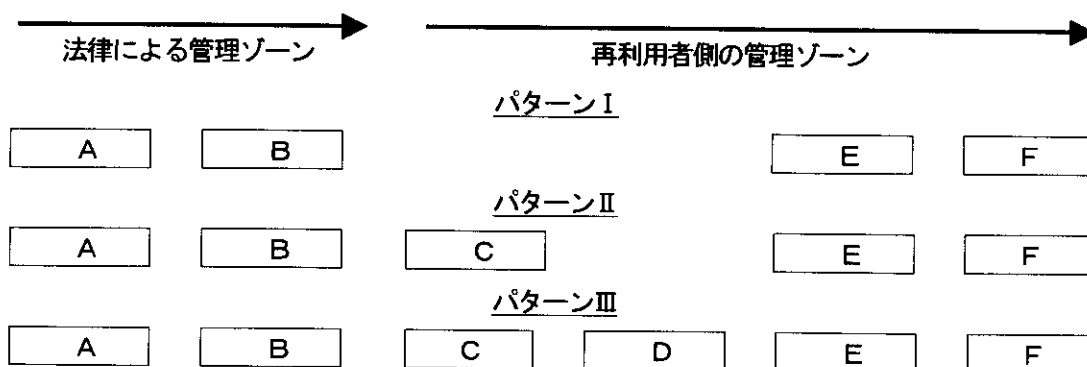
日本における使用済PETボトルのマテリアルリサイクルは、容器包装リサイクル法、資源有効利用促進法の下に、主務省庁、指定法人、市町村等自治体が管理して推進している。従って、分別収集から再生工場までは、統一された基準で運用されている。即ち、ボトルからトレイへのフローを表1-1に示したが、各段階での食品衛生上の管理体制については疑問が残っている<sup>110</sup>。

特に収集(A)、再生(B)の工程については、ソースコントロール、設計ガイドライン、ベールの品質基準、再生処理設備のガイドライン、フレークの品質基準などが設けられているが、再商品化ということで再生されたフレーク、ペレットを販売する場合に、再生事業者は原材料としての製品安全データシート(MSDS)を発行できる状態になく、まして食品衛生安全性の保証はできないと考えられる。そこで、原材料を使用するサイド、例えばシート・トレイをつくる事業者は、その使用方法、用途などを自主的に管理して、自社製品の安全性を保証しなければならない。食品と接触する容器包装、事務用品、玩具、日用雑貨など人の手に触れる用途に使用する際は、事前に科学的な検討を行い、模擬試験によるデータを確認してから、その使用条件を限定して商品化すべきものと考えられる。欧米の政府機関は、早くからその対策を立てて、リサイクルを指導、支援している。日本の行政も、本研究の結果を踏まえて、具体的な対策を取られることが期待される。

また、“ボトルツウトレイ”の工程は、表1-1のAからFまでの工程で生産されている。図1-1に示したようにパターンI、II、IIIの3通りのフローがあり、特に異物除去の技術が進んできたので経済的に有利なパターンIのフローによる生産への道が開けて来た。本試験では、パターンIの可能な最先端のシート製造設備を使用して、その工程の模擬汚染物質の除去能力を検証することを計画した。

“ボトルツウトレイ”のパターン

(図1-1)



“ボトルツウトレイ”のフローシート  
使用済み飲料用PETボトルのマテリアルリサイクル (表1-1)

段 階	チェックポイント	品質基準	汚染物質 除去能力 (検証方法)
A. 収集工程 (ソース)	種類限定(飲料・醤油用ボトル) 自主的設計ガイドライン(ボトル推進協) 分別収集、中間処理、保管、輸送 2次汚染の防止対策等の管理?	ベールの品質基準あり (指定法人)	なし
B. 再生工程	再生処理設備のガイドライン(指定法人) 選別、異物分離、粉碎、薬液洗浄、リンス、 乾燥、分離精製、包装、管理?	フレークの品質基準値 (指定法人) 品質規格(工場別)	あり MC 模擬汚染 検証?
C. 再熔融工程	押出機種類、異物除去機構、造粒装置、 管理規準	ペレットの品質基準 (工場別)	あり MC 模擬汚染 検証可能
D. 固相重合工程	窒素遮断・高温処理設備、管理規準	ペレットの品質基準 (工場別)	あり MC 模擬汚染 検証可能
E 1. シート製造工程	押出機種類、異物除去機構、真空ベント 機構、単層製膜装置	シートの品質基準 (工場別)	あり MC 模擬汚染 検証可能
E 2. シート製造工程	押出機種類、異物除去機構、真空ベント機 構、3層製膜装置、管理規準		
F. 容器製造工程	熱成形機等の種類	容器等の品質基準 (工場別)	あり MC 模擬汚染 検証可能

注) MC:モデル汚染物質(代表化学物質, Model Contaminants, Surrogates)

## 第2章 模擬汚染による除去能力の確認試験

### 2-1 試験方法について

わが国の“ボトルツウトレイ”のマテリアルリサイクルでは、1) 使用済みPETボトルを所定の工程(選別・粉碎・洗浄・精製)でフレーク状に再生すること、2) このフレークを原料として直接的に溶融押出法でシートを生産すること、3) このシートを熱成形法などで容器を製造すること、の3段階のステップを踏んで食品用器が生産されている。第一の工程は“ボトルツウボトル”の部で詳しく述べているので、ここでは省略する。第二の工程については、欧米にないわが国オリジナルの技術があ

り実用レベルにある。それは、ボトルツウトレイの工程で最も汚染物質の除去能力が期待される部分であり、その特徴を生かした確認試験を計画し、評価によっては使用済みボトルの食品容器への再利用の道を見出す可能性があるといっても過言ではない。第三の工程では、加熱して軟化したシートを真空または圧空成形法で容器に製造するもので、汚染物質の除去により良い影響を与える事は判っているが、除去能力が小さいので今回の試験では除外した。

## 2-2 汚染に関わる代表的化合物の選定について

プラスチック製品のリサイクルで、再生品に含まれる可能性のある化学物質は4万種類もあると言われる。そこで米国のFDAは、リサイクルを支援するために、1992年に再生プラスチックを食品用途に使用するためのガイドライン<sup>1)</sup>を発表して、関連事業者を指導することを表明した。

このFDAのガイドラインでは、不特定多数の化学物質を代表するものを選定して、それを利用して模擬汚染試験による工程検査、製品検査を行い衛生安全性の確認をしてから許可するとし、表2-1に示すような代用化合物 (surrogates) とその利用を推奨した。また、FDAは1995年に閾値規則<sup>5)</sup>を制定して、このガイドラインが有効になるように対処した。その後、欧州諸国やEU政府機関もこれらを参考として、使用済PETボトルの再利用を支援している。

FDAが推奨した代用化合物

表2-1

性 質	化合物 (例示)	備 考
揮発性、無極性	ベンゼン	
揮発性、極性	酪酸、クロロホルム	
不揮発性、無極性	テトラコサン、リンダン*、酢酸ビタミンC	*BHC殺虫剤
不揮発性、極性	マラチオン <sup>+</sup> 、ダイアジノン <sup>+</sup> 、ベンゾフェノン	<sup>+</sup> 農薬
重金属	2-エチルヘキサン銅 (II)、硫化鉛	

1993年には、FDAのガイドラインを受けて、米国の食品工業協会とプラスチック工業協会が共同で自主ガイドライン<sup>2)</sup>を発表した。その中には代用化合物の候補として、次のようなものが挙げられている。

ジナトリウムモノメチルアースネート (除草剤)、キシレン、オルソクレゾール、トリクロエタン、2, 4-ジクロロフェノール、ガソリン、ケロシン、カブリックアセトアセナイト、クロールダン、モーターオイル、カルバリル、エチレングリコール、イソプロパノール、サリチル酸メチル、ステアリン酸メチル、2, 2, 4-トリメチルペンタン、酸化鉛、酢酸カドミウム、クロム塩

PETトレイ協議会

当初、FDAが実際に再生工程、再生品の検証に使用した化合物は、トルエン、クロロホルム、リンダン、硫化鉛のセットであったが、その後は試験実施の上で危険の少ないものに置き換えることが許されている。

平成5年、ポリオレフィン等衛生協議会が組織した再生プラスチック衛生懇談会の研究班（藤井正美委員長）は、模擬汚染試験を実施するための代用化合物の選定について検討を行った。ここでは使用済PETボトルが家庭で再使用された場合に接触する可能性のある家庭用薬剤約20種類から、FDAの推奨する性質のものを選択することとした。そのために、表2-2に示した家庭用薬剤について、PET材質への吸着試験を行って、主に吸着率の高いものを候補として選定した<sup>9)、10)</sup>。

日本の家庭で使用されている薬剤

表2-2

薬剤の種類	試験対象の成分
家庭用殺虫剤2種類	フェニトロチオン（成分50%）、マラチオン（成分15%）
有機リン系農薬2種類	クロルピリホスメチル（成分40%）、アセフェート（成分15%）
有機塩素系農薬2種類	キャプタン（西部80%）、ジコホール（成分40%）
その他の農薬2種類	シマジン（成分50%）、カルバリル（成分5%）
住宅用アルカリ洗剤	ポリエチレンオキサイドアルキルエーテル（成分8%）
住宅用塩素系洗剤	次亜塩素酸ナトリウム（成分10%）
クーラント	エチレングリコール
有機溶剤3種類	クロロホルム、トルエン、キシレン（o-10%、m-70%、p-10%）
潤滑油	鉱油
接着剤2種類	ベースカップ用接着剤（HMA）、紙ラベル用接着剤
絵具4種類	水性絵具（赤色、黄色）、油性絵具（赤色、黄色）
食用調合油（サラダ油）	リノール酸

試験方法：醤油用PETボトル（IV=0.65）の切片を薬剤に浸漬（40℃x30日間放置）、その後洗剤で洗浄（90℃）、リンス剤でリンス（35℃）、乾燥後にGC分析で吸着量を測定した。

また当時、FDAの選択した試験時に危険性のある代用化合物を選定し難い理由を以下のように確認して、トルエン、クロロホルム、リンダンは避けることとした。

- 1) トルエンとキシレンは類似の性格を持ち、PET樹脂に吸着しやすいことも類似している。しかし、日本ではキシレンが農薬の溶剤として多用され、使用済PETボトルとの接触が多いと考えられるので、キシレンを選択した。
- 2) クロロホルムは法律的に取扱いが管理されているので、家庭の中にはなく、接触の機会は少ない。また、PET樹脂を溶解する溶剤であり、麻酔薬なので、模擬試験には適さず、さらに試験時にホスゲンを発生する恐れがあり避けることと

PETトレイ協議会

した。

3) リンダン\*は塩素系殺虫剤のBHCのことで、日本では使用が禁止されている。

\*1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサクロロシクロヘキサン γ-イソマー

4) 日本では有機燐系農薬が家庭でもよく使用されており、1975年以降は業務用でも塩素系農薬は使用されていない。塩素系農薬は模擬試験で機械類が腐蝕させるので利用し難く、有機燐系のマラソンを使用することとした。

本試験ではドイツの研究機関の実施したチャレンジ試験を追試することから、“ボトルツウボトル”の報告書に詳しく述べられている代用化合物のカクテルを、“ボトルツウトレイ”の試験でも採用することとした。即ち、表2-3に示した6種類の代用化合物を模擬汚染化学物質として試験を進めることにしたが、代用化合物自身の毒性、劇性のレベルは、嘗てFDAが選択したものよりはマイルドである。そこで、実際の再生工程に投入して除去能力の確認に利用できるものと考えて、日本で初めてのシート製造設備による模擬汚染試験を計画した。

実際に、内海企画(株)がシート生産工場で稼働中のシート製造装置を半日間貸して下さったので本試験の実施が可能となった。幸いに、試験終了後にパージを行い生産に戻ることができた。また、パージ後のシート製品中に残留する模擬汚染物質の量を分析したところ、全く検出されなかったため製品のロスも少なかった。

#### 模擬汚染試験に使用した化学物質

(表2-3)

物質名	特性	分類	沸点
クロロベンゼン	揮発性・極性	ハロゲン炭化水素(液体)	130°C
トルエン	揮発性・非極性	炭化水素(液体)	111°C
トリクロロエタン	揮発性・極性	ハロゲン炭化水素(液体)	74°C
フェニルシクロヘキサン	不揮発性・非極性	炭化水素(液体)	239°C
ステアリン酸メチル	不揮発性・極性	エステル(固体)	442°C
ベンゾフェノン	不揮発性・極性	ケトン(固体)	305°C

#### 2-3 代表的化合物による模擬汚染とモデル洗浄工程の除去能力について

一連の“ボトルツウボトル”の確認試験に使用されたものと同じ化学物質6種類(表2-3)と再生PETフレックを組み合わせて、強制的に汚染濃度1000ppmレベルの模擬汚染サンプルを作製し、さらに標準的な再生工程の条件によりアルカリ洗浄を行った。そして、汚染後のフレックに吸着された各物質の量と、それを洗浄した後の各物質の残存量を定量分析法で測定して、さらに両者を比較して標準的な再生工程での汚染物質の除去能力を確認した。

PETトレイ協議会

### 2-3-1 試験の委託先

- 1) 汚染サンプルの作製、アルカリ洗浄 三井化学エンジニアリング(株)、三井化学分析センター(株)
- 2) 定量分析 (財)日本食品分析センター

### 2-3-2 試験用材料

YPR製造の再生PETフレーク (品質基準合格品) 55kg

### 2-3-3 模擬汚染の方法

次の手順で試料を作製した。

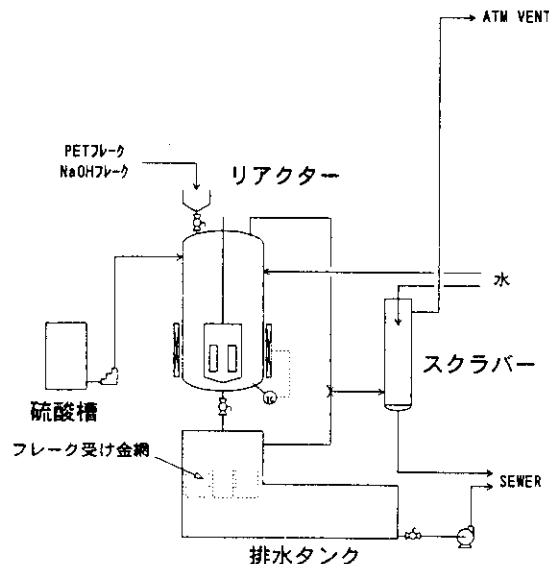
- ① 選択した化学物質 (表2-1) 6種類を各50g (ml) ずつを準備した。
- ② クロロベンゼン、トリクロロエタン、トルエン、フェニルシクロヘキサン各
- ③ 50mlを混合し、これにステアリン酸メチル、ベンゾフェノン各50gを溶解することで、代表的汚染物質のカクテルを調合した。
- ④ ②のカクテルを再生フレーク5kgに均一に混合し、マスターバッチとした。
- ⑤ ④のマスターバッチを再生フレーク50kgに均一に混合し、試験用試料とした。
- ⑥ ⑤の試験用試料55kgをステンレス製密閉容器に充填し、一日一回よく攪拌しながら、50℃で7日間のエイジングを行った。

### 2-3-4 アルカリ洗浄の方法

わが国にある代表的な使用済みPETボトルの再生プラントを模したの洗浄設備 (図2-1) を使用して、図2-2の洗浄スキームで、模擬汚染したフレークの洗浄を行った。使用できる機器が小さかったので、試験用試料55kgを4分割して、4回に分け実施した。洗浄の条件は表2-4に、その運転記録は表2-5に示した。

模擬洗浄の設備

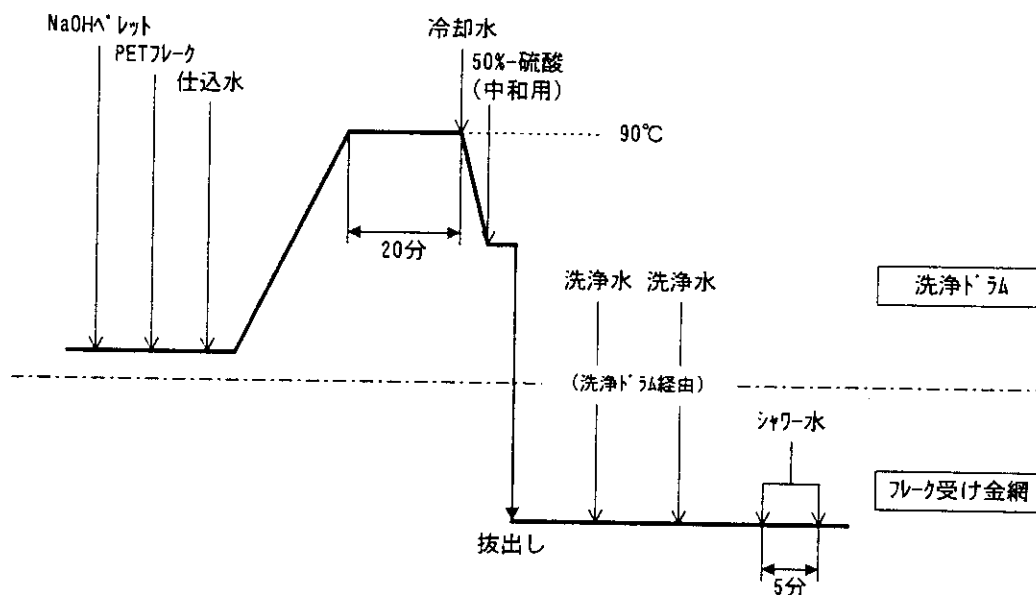
(図2-1)



PETトレイ協議会

### 模擬洗浄の条件

(図 2-2)



### 模擬洗浄の運転条件

(表 2-4)

項目	条件	備考
仕込み フレーク NaOH 水	13.75kg/バッチ 3.71kg/バッチ 120kg/バッチ	スラリー濃度：10% NaOH濃度：3%
洗浄 圧力 温度 時間 攪拌	大気圧 90℃ 20分間 134RPM	
冷却 冷却水	120kg	
ドラム洗浄 洗浄水	120kg x 2回	
シャワー洗浄 洗浄水	5分間	使用水量：約300kg
フレーク乾燥 温度 時間	70℃ 約20時間	エアオープン 1昼夜
バッチ数	4	

PETトレイ協議会

模擬洗浄工程の運転記録

(表2-5)

バッチ No.	仕込み量			洗浄条件		乾燥条件		回収量
	フレーク kg	NaOH kg	水 kg	温度 ℃	時間 分	温度 ℃	時間 分	フレーク kg
1	13.70	3.71	120	90	20	70	22	13.26
2	13.68	3.71	120	90	20	70	18	13.15
3	13.69	3.71	120	91	20	70	21	13.20
4	13.68	3.71	120	90	20	70	18	13.18
合計	54.75							52.79

2-3-4 分析用試料

強制汚染したフレーク 55 kg から 100ml サンプル瓶に分析・保存用試料を 8 本 (約 400 g) を採取した。また洗浄後のフレーク約 52.8 kg から 100ml サンプル瓶に分析・保存用試料として 8 本 (約 400 g) を採取した。これらを密封容器に各 200 g ずつを充填シールし、そのうちの各 1 本を定量分析用として使用、残りの各 1 本は保存している。

洗浄後の試料 52 kg は、約 13 kg ずつ厚手のポリエチレン袋に充填シールし、SUS 缶 2 個に 2 袋ずつ詰め密封し、次項に述べるシート製造工程での除去能力確認の試験に使用するために保管した。

2-3-5 定量分析の方法

- 1) 検体
  - a) 強制汚染したフレーク
  - b) a) を洗浄乾燥したフレーク

2) 試験法

検体 0.4g を 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロイソプロパノール 1ml を加え、一夜放置し、検体を溶解させた。次に、ヘキサン 18ml 及びイソプロパノール 1ml を加え、その上澄み液を適宜希釈して試験溶液とした。また、1, 1, 1 - トリクロロエタン、トルエン、クロロベンゼン、フェニルシクロヘキサン、ステアリン酸メチル、ベンゾフェノン を各々

ヘキサンに溶解後、希釈して 0.05~1 μg/ml の範囲で数点の標準溶液を調整した。

標準溶液及び試験溶液 1 μl を以下の測定条件で、ガスクロマトグラフ - 質量分析計に注入して、標準溶液から得られた検量線より検体中の濃度を測定した。



### 3) 操作条件

機種：HP6890/5973 [HEWLETT PACKARD Co.]

カラム：TC-WAX [ジーエルサイエンス(株)]

0.25mm 径 x 30mm, 膜厚 0.25  $\mu$ m

注入方法：スプリット (1:20)

温度：注入口 230°C

カラム 40°C [5分]  $\rightarrow$  10°C/毎分昇温  $\rightarrow$  200°C [6分保持]

イオン源温度：230°C

キャリアーガス流量：ヘリウム 1.0ml/分

イオン化電圧：70eV

イオン化法：EI

設定質量数：

測定対象物質	定量イオン m/z	確認イオン m/z
1,1,1-トリクロロエタン	99	97
トルエン	92	91
クロロベンゼン	114	112
フェニルシクロヘキサン	160	117
ステアリン酸メチル	298	255
ベンゾフェノン	182	105

4) 検出限界 1 ppm (ただし、トリクロロエタンは 5 ppm)

5) 試験数 n = 2

### 2-3-6 試験結果

- 1) 再生フレークを模擬汚染した後、その試料を定量分析した結果を表 2-6 に示した。
- 2) 6種類の模擬汚染物質の吸着率は、初期添加量 1000 ppm と、表 2-6 の測定値 (平均) との比率である。
- 3) 模擬汚染した再生フレークをさらに洗浄した後、その試料を定量分析した結果を表 2-7 に示した。
- 4) 表 2-7 の残存率は、表 2-6 の測定値 (平均) と、表 2-7 の測定値 (平均) との比率である。
- 5) 表 2-7 の除去率は、100% マイナス残存率である。

模擬汚染したフレークの汚染状態

(表 2-6)

物質名	模擬汚染したフレーク (吸着量)	
	測定値	吸着率 (平均値)
1, 1, 1-トリクロロエタン	22 ppm 19 ppm	2.1%
トルエン	170 ppm 170 ppm	17.0%
クロロベンゼン	310 ppm 330 ppm	32.0%
フェニルシクロヘキサン	250 ppm 340 ppm	29.5%
ステアリン酸メチル	580 ppm 880 ppm	73.0%
ベンゾフェノン	460 ppm 710 ppm	58.5%

模擬洗浄したフレークの状態

(表 2-7)

物質名	汚染後に洗浄・乾燥したフレーク (残存量)		
	測定値	残存率 (平均値)	除去率 (平均値)
1, 1, 1-トリクロロエタン	<5 ppm (3.7*) <5 ppm (3.0*)	16.6%	83.4%
トルエン	63 ppm 45 ppm	31.8%	68.2%
クロロベンゼン	130 ppm 110 ppm	37.5%	62.5%
フェニルシクロヘキサン	200 ppm 200 ppm	67.8%	32.2%
ステアリン酸メチル	210 ppm 200 ppm	28.1%	71.9%
ベンゾフェノン	320 ppm 350 ppm	57.3%	42.7%

\* 注：本試験は分析法開発の段階で実施したので、検出精度が不十分であり、特にトリクロロエタンの測定では実数確認できなかった。その後、改良された分析法で全く同じ試料を分析して得た結果を括弧内に示した (ボトルツウボトルの模擬試験②の部を参照のこと)。

## 2-3-7 まとめ

模擬汚染工程での吸着量を見ると、揮発性物質の1, 1, 1-トリクロロエタン、トルエン、クロロベンゼンについては初期添加量に比べてかなり低い残存率になっている。特に1, 1, 1-トリクロロエタンは沸点が低く揮発してしまった可能性もあるが、吸着量も非常に小さく、PET中への浸透が少ない傾向を示していると考えられる。それに対してトルエン、クロロベンゼンはPET中への浸透が多いと考えられ、過去に試験したキシレンなども同じ傾向があった。

不揮発性物質のフェニルシクロヘキサン、ステアリン酸メチル、ベンゾフェノンについては、予想通りにかかなり大きい残存率を示している。しかし、フェニルシクロヘキサンの残存率はクロロベンゼンとほぼ同じレベルにあり、吸着が特に大きいとは言えない。ステアリン酸メチル、ベンゾフェノンは模擬汚染工程で蒸発し難いので、フレークへの吸着のみならず、付着して残存している可能性があるとも考えられる。

模擬洗浄工程での揮発性物質の除去率を見ると、1, 1, 1-トリクロロエタンは83.4%、トルエンは68.2%、クロロベンゼンは62.5%とかなり効果的であることが判った。洗浄工程が高温のアルカリ洗浄方式なので予測された結果とも言えよう。

不揮発性物質のフェニルシクロヘキサン、ベンゾフェノンについては、32.2%、42.7%とあまり効率が良くないことが判った。しかし、ステアリン酸メチルは71.9%とかなり効率的であった。

本試験に使用した6種類の代表的な性質の化学物質は、使用済PETボトルの再生工程で2-3-4項に示されるような条件で洗浄乾燥されるならば、かなり効果的に除去できることが確認できたが、フェニルシクロヘキサン、ベンゾフェノンのような不揮発性物質の場合は残存量レベルが高いので、その後の工程で十分に除去する方法を準備する必要があると考えられる。

## 2-4 再生原料から直接シートを製造する工程とその除去能力について

わが国では使用済PETボトルからの再生原料（フレーク）のみで、無延伸PETシートを生産できる装置が完成しており、特に微量に含まれる汚染物質を除去するに適切と考えられる真空ポンプによる減圧脱気装置をシリンダー部に装備した押出機が実用化されている（全国に約35台稼動）。その中でも最新の改良を施したシート製造設備を、本試験の為に半日間生産工程を割いて提供していただいた。使用した材料は2-3項で準備した初期汚染濃度1000ppmの模擬汚染フレーク（約50kgs）を通常の再生フレークで3水準の濃度レベルに希釈して、各レベルでの本機の除去能力を確認することとした。

#### 2-4-1 試験の委託先

- 1) 模擬汚染シートの作製 内海企画(株)泉南工場
- 2) 定量分析 (財)日本食品分析センター

#### 2-4-2 試験用材料

2-3-4項に記載した模擬汚染、モデル洗浄乾燥後の試験用試料5.2kgを用いて試験用サンプルシートを作製することとした。この試料は添加レベル1000ppmの非常に汚染濃度の高いフレークであり、いずれの化学物質もフレーク内に残存している。そこで、溶融押出法による試料シートの作製では、汚染していないフレークで10倍、20倍、40倍の3水準に希釈して実施した。それぞれ初期汚染レベルが100ppm、50ppm、25ppmを想定したサンプルを作製したことになる。

実際の再生工場で、1000ppmレベルの高濃度汚染が発生する可能性はなく、100ppm(10倍希釈)、50ppm(20倍希釈)、25ppm(40倍希釈)という模擬汚染レベルで試験を実施しても、除去能力の確認試験としては問題がないと考えられた。

一方、2-4-3項に述べるように、今回の試験に提供されたシートの製造設備は、世界で初めて開発された最新鋭の再生PET原料用のもので、実生産で稼動しているラインを提供して頂いた。この点では模擬試験ではなく、全くの実工程の評価試験を兼ねたものであると共に、添加された6種類の化学物質による汚染が試験後に設備内に残留しない配慮が必要であり、その点であまり高濃度汚染の材料を避けたいという事情も考慮したものである。

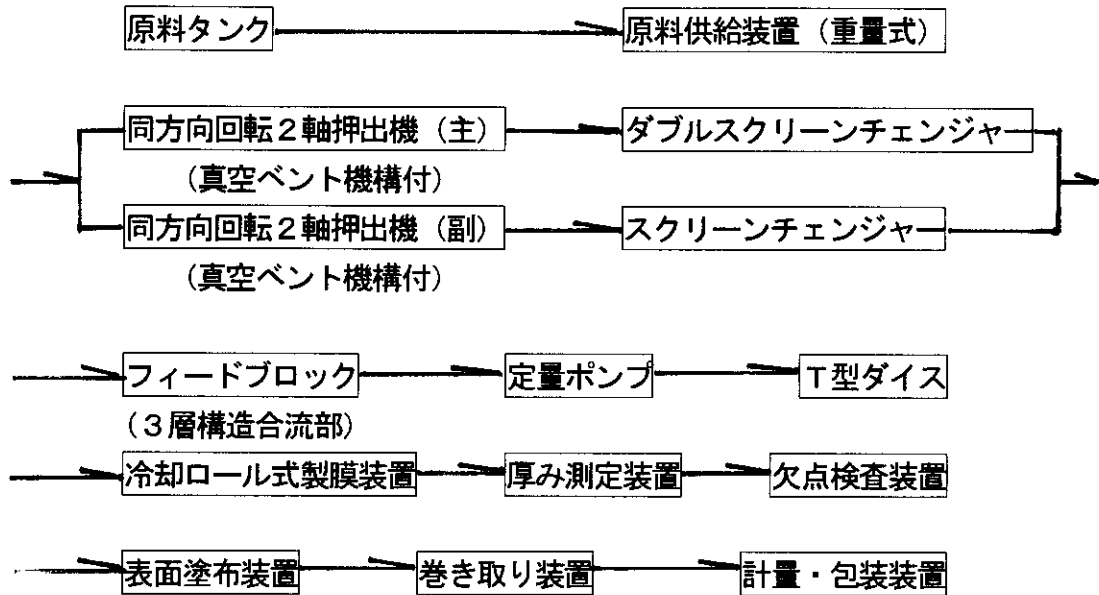
#### 2-4-3 シート製造設備

本試験に使用した製造設備のライン構成を図2-3に示した。このうち再生原料(フレーク)に含まれる異物等の除去に寄与する部分は、押出機とスクリーンチェンジャーである。前者は目に見えない不純物の除去に、後者は目に見える異物等の除去に機能する機器である。

2種3層構造の無延伸PETシートを1時間当たり700kgで生産できる能力を持っている。また、表層が未使用樹脂で、中間層が再生樹脂である機能性バリア層を有する3層シートを製造することができるように、2基の押出機を組み合わせて構成されている。

## 2種3層PETシート製造装置のライン構成

図2-3



### 1) 押出機の仕様について

スクリーユ：2軸同方向回転方式

主押出機 100mm径 (x 2)、L/D=40

副押出機 57mm径 (x 2)、L/D=36

シリンダー：電気加熱、水冷方式 (7ゾーン制御)、3ベント式

スクリーンチェンジャー：自動交換式一基、自動洗浄式一基

付属装置：真空ポンプ3基、オリゴマートラップシステム

### 2) 本機の特徴について

日本では無延伸PETシートを製造する主な装置は、2軸同方向回転方式の押出機が装備されており、それには熔融状態のPET樹脂が含む水蒸気と揮発性成分を真空ポンプで除去するベント孔が2箇所には設けられている。今回の設備はベント孔をさらに1カ所増設して、固形状態のフレークから表面の水分を除去するように改良されている。また、目に見える異物等を除去するためのスクリーンチェンジャーも、これまでは濾過面積の少ない1基だけであったが、本機では濾過面積の大きい、しかも運転中に自動洗浄できるタイプを、日本で初めてシート製造ライン内に組み込んだ最新の設備である。これにより、再生されたフレーク状のPET樹脂だけで生産することが容易になり、かつ品質改善の方向も見えてきた。なお、本機的设计、製造は日立造船㈱、ノウハウ開発は内海企画㈱が行ったものである。

PETトレイ協議会

#### 2-4-4 試料（シート）の製造条件

本試験に関する当日の記録から主な項目を以下に記載し、運転状況は表2-8に示した。

- 1) 実施日 平成12年10月20日（金）
- 2) 実施者 内海企画㈱泉南工場、北口工場長、黒田部長他
- 3) 立会者：藤井正美先生、辰濃隆先生、栗原芳和（トレイ協）、  
奥村喜美雄（トレイ協）、佐多永行（トレイ協）
- 4) 使用原料 YPRフレーク 1, 800kgs（再生品）  
模擬汚染フレーク 52kgs（ステンレス缶詰）
- 5) 原料配合

	YPRフレーク kgs	模擬汚染フレーク kgs	配合原料 kgs	備考
ブランク	300	0	300	
10倍希釈配合	270	30	300	100ppm 汚染相当
20倍希釈配合	285	15	300	50ppm 汚染相当
40倍希釈配合	293	7	300	25ppm 汚染相当

#### 6) 実施経過

- 9:00 生産停止、ロール洗浄作業（シリコン剤除去）
- 11:00 汚染フレークを開封、計量・ブレンド作業開始
- 11:30 ブランク原料で運転開始、厚さ調整
- 12:10 ブランクシートの製膜スタート、試料ロール採取  
続いて10倍希釈配合シート製膜、試料ロール採取（シートA）  
続いて20倍希釈配合シート製膜、試料ロール採取（シートB）  
続いて40倍希釈配合シート製膜、試料ロール採取（シートC）
- 15:35 試験運転終了、ページ運転開始
- 16:50 ページ終了、分析用サンプル採取
- 17:00 生産再開

#### 7) 製造条件

- 製品サイズ：0.4mm厚さ x 1100mm幅（単層\*）
- 押出速度： 360kg/時間
- ライン速度： 9.4M/分、樹脂温度：277℃
- 真空度：第2ベント部 11~48torr、第3ベント部 9~11torr

#### 8) 試料採取

原料配合4種類（各300kgs）を順次にホッパーに投入して、各区とも濃度が安定した段階で100m巻きロールを1巻ずつ試料として採取した。  
なお、各区の原料切替時は、当該配合の原料がホッパー内になくなってから、次の原料を落下させることで正確な濃度を確保した。各区ごとに採取したロ

PETトレイ協議会

ールから定量分析と IV 測定用のサンプルを取り、直ちにクラフト紙とアルミ箔ラミネートフィルムで密封して保存した。

9) パージ作業

模擬汚染物質を含む原料を生産機に投入したので、試験終了後に直ちに着色した原料を若干量投入して、次に標準の原料に切り替えて着色が消えるまでパージ運転を続けた。パージ終了後のサンプルを採取してGC定量分析により6種類の模擬汚染物質残留の有無を検査した。

模擬汚染シートの製造時の運転状況\*

表2-8

	単位	①ブランク	②シートA	③シートB	④シートC	⑤パージ後
計測時刻		12:50	13:45	14:50	15:30	16:30
原料フィード速度	kg/h		357.2	354.2	365.7	
スクリーン回転数	rpm		88.0	85.1	89.9	
ギアポンプ回転数	rpm		15.3	15.3	15.3	
樹脂圧力	kg/cm <sup>2</sup>		20	27	26	(フィル-入口)
樹脂圧力	kg/cm <sup>2</sup>		16	17	14	(ギアポンプ入口)
樹脂圧力	kg/cm <sup>2</sup>		47	47	48	(ギアポンプ出口)
第2ベント真空度	torr		11	38	48	
第3ベント真空度	torr		9	10	11	
ライン速度	m/min	9.42	9.42	9.422	9.42	
シリンダー温度 C11	°C	273	273	273	273	
C12		236	236	240	241	
C13		260	260	276	280	
C14		282	282	279	278	
C15		279	279	278	278	
C16		273	273	274	271	
C17		275	275	280	280	
スクリーンチェンジャー温度	°C	283	283	283	283	
ギアポンプ温度	°C	275	275	275	275	
アダプター温度 AD11	°C	272	272	272	272	
AD12		272	272	272	272	
AD13		272	272	272	272	
フィードブロック入口	°C	276	276	277	276	(樹脂温度)
ダイス温度 D1	°C	266	266	266	266	
D2		265	265	265	265	
D3		265	265	265	265	
D4		265	265	265	265	
D5		265	265	265	265	
D6		265	265	265	265	
D7		266	266	266	266	
リップ温度 L1		219	219	220	220	
L2		270	270	270	270	
シート厚さ	mm	0.4	0.4	0.4	0.4	—
IV(固有粘度)		0.670	0.666	0.662	0.661	0.628

記録者：北口啓喜、検査者：大谷剛司、確認者：黒田幸隆（内海企画）、佐多永行（トレイ協）

PETトレイ協議会

\* 注) 設備は2種3層構成のシート押出装置であるが、本試験の目的は直接接触なので単層シートをつくる必要から、主押出機1台による単層運転で実施した。

## 2-4-5 定量分析の方法

- 1) 検体 a) 模擬汚染PETシートA (100ppm汚染レベル)  
 b) 模擬汚染PETシートB (50ppm汚染レベル)  
 c) 模擬汚染PETシートC (25ppm汚染レベル)

### 2) 試験法

検体5gを採り、ジクロロメタン30mlを加え、一夜放置し、検体を溶解させ50ml定容とした。次に、アセトン1mlを加え、遠心分離後、その上澄み液20mlを2mlに濃縮(フェニルシクロヘキサンを除く)し試験溶液とした。また、1,1,1-トリクロロエタン、トルエン、クロロベンゼン、フェニルシクロヘキサン、ステアリン酸メチル、ベンゾフェノンを各々ジクロロメタンに溶解後、希釈して0.05~1μg/mlの範囲で数点の標準溶液を調製した。標準溶液及び試験溶液1μlを以下の測定条件で、ガスクロマトグラフ-質量分析計に注入して、標準溶液から得られた検量線より検体中の濃度を測定した。

### 3) 操作条件

機種: HP6890/5973 [HEWLETT PACKARD Co.]

カラム: TC-WAX [ジーエルサイエンス株]

0.25mm径 x 30mm, 膜厚0.25μm

注入方法: スプリット (1:5)

温度: 注入口 230℃

カラム 40℃ [5分] → 10℃/毎分昇温 → 200℃ [6分保持]

イオン源温度: 230℃

キャリアーガス流量: ヘリウム 1.0ml/分

イオン化電圧: 70eV

イオン化法: EI

設定質量数:

測定対象物質	定量イオン m/z	確認イオン m/z
1,1,1-トリクロロエタン	99	97
トルエン	92	91
クロロベンゼン	114	112
フェニルシクロヘキサン	160	117
ステアリン酸メチル	298	255
ベンゾフェノン	182	105

PETトレイ協議会



- 4) 検出限界 0.5 ppm (但し、トリクロロエタンのみ 1 ppm)
- 5) 試験数  $n=2$

#### 2-4-6 試験結果とその考察

##### 1) 設備の除去能力について

模擬汚染シートA, B, Cに残存する6種類の化合物の定量分析による測定結果を表2-6に示した。これらシート、A, B, Cは、それぞれ初期汚染濃度が100 ppm、50 ppm、25 ppmを想定した試料であり、模擬汚染のカクテルの残留量が4:2:1の比率になっていることが期待された。表2-6を見ると各々の模擬汚染物質残存量は、A:B:Cがほぼ4:2:1となっており、使用したシート製造装置の除去能力は濃度に影響されることなく一定の除去能力を有することが証明された。

##### 2) 揮発性物質について

1, 1, 1-トリクロロエタン、トルエンは、シートA, B, Cとも残存量は1 ppm以下であり、クロロベンゼンはシートA (100 ppm汚染レベル) でわずかに1 ppmを超える残存量であったが、シートB, Cでは1 ppm以下であった。従って、使用したシート製造装置は予想通りに真空ベント機構が機能しており、揮発性のある化学物質は効率的に除去できることが証明された。

##### 3) 不揮発性物質について

フェニルシクロヘキサン、ステアリン酸メチルは、残存量が1 ppmから7 ppmの範囲であり、ベンゾフェノン<sup>5)</sup>は5 ppmから20 ppmとかなり残存量が大きいことが判った。しかし、ドイツのチャレンジ試験における溶融押出ペレット中に残存するレベルよりもかなり低いことも判った。これは本試験に使用したシート製造装置の真空ベント機構が、高沸点のこれら不揮発性物質にも有効であることを示したものと考えられる。即ち、270~290°Cという高温で溶融状態のPET樹脂を短時間でも真空状態 (5 torrレベル) に置くことができる装置であり、一種の減圧蒸留状態にあることが原因と考えられる。そして、シート<sup>6)</sup>の材料に残存しているフェニルシクロヘキサン、ステアリン酸メチル、ベンゾフェノンが予測よりも多く除去されたものと推定される。

模擬汚染されたシートの状態

(表2-6)

単位：ppm

物質名	模擬汚染シート		
	A (100ppm <sup>レ</sup> ル)	B (50ppm <sup>レ</sup> ル)	C (25ppm <sup>レ</sup> ル)
1, 1, 1-トリクロロエタン	<1	<1	<1
	<1	<1	<1
トルエン	0.6	<0.5	<0.5
	0.9	<0.5	<0.5
クロロベンゼン	0.1	0.7	<0.5
	1.4	0.7	<0.5
フェニルシクロヘキサン	4.8	2.2	0.0
	4.9	2.2	1.1
ステアリン酸メチル	7.4	0.8	1.9
	7.0	3.9	2.2
ベンゾフェノン	20	9.6	0.9
	20	10	5.1

シート製造工程の除去能力

(表2-7)

単位：ppm

	トリクロロエタン	トルエン	クロロベンゼン	フェニルシクロヘキサン	ステアリン酸メチル	ベンゾフェノン	備考
100ppm 汚染レベルシートA	*0.34	5.4	12.0	20.0	20.5	33.5	材料内含有量
	<1.0 (0.07) [20.0%]	0.75 [13.9%]	1.25 [10.4%]	4.85 [24.3%]	7.2 [35.1%]	20 [59.7%]	実測値平均 [残存率]
50ppm 汚染レベルシートB	*0.17	2.7	6.0	10.0	10.3	16.8	材料内含有量
	<1.0	0.5	0.7 [11.7%]	2.2 [22.0%]	3.85 [25.7%]	9.8 [58.3%]	実測値平均 [残存率]
25ppm 汚染レベルシートC	*0.85	1.4	3.0	5.0	5.1	8.4	材料内含有量
	<1.0	<0.5	<0.5	1.05 [21.0%]	0.05 [40.2%]	5.0 [59.5%]	実測値平均 [残存率]
平均残存率 (%)	20.0	13.9	11.1	22.4	33.7	59.2	シート製造工程除去能力
平均除去率 (%)	80.0	86.1	88.9	77.6	66.3	40.8	

\*注：本試験は分析法開発の段階で実施したので、検出精度が不十分であり、特にトリクロロエタンの測定値（実数）が確認できなかった（表2-6）。その後、改良分析法で全く同じ試料を分析して得た残存量は3.4ppmであり、その10倍希釈、20倍希釈、40倍希釈の数値である。

PETトレイ協議会

#### 2-4-7 シート製造装置の除去能力について

模擬汚染シートA, B, Cをつくるための材料中に含まれる汚染カクテル6種類の化学物質の量と、製造されたシート中に残存する各物質の量を比較して表2-7に示した。また、シートA, B, Cの材料とそれぞれの製品中に含まれる各化学物質の平均的な残存率と、シート製造装置の能力を示唆する除去率(100%-残存率)も表2-7に示した。

この結果を見ると、ベンゾフェノンを除いて、ほぼ70%を超える除去率が確認でき、本試験に使用した押出装置は、従来の設備よりも効率的に化学物質を除去できることが証明されたものと考えられる。

#### 2-5 汚染物質を含むシートから食品への汚染物質の移行について

2-4項で準備した模擬汚染シートのうち濃度が最大で初期汚染濃度100ppmレベルを想定したシートAを試料として、食品擬似溶媒による溶出試験を行うこととした。再生フレークが100ppmレベルで何らかの化学物質に汚染されていた場合に、2-4-7項に示したようにシート製造工程を経てもそれらが微量に残存している。しかし、それが食品とある条件で接触して移行しないことが判れば、その条件では食品容器の材料として使用できると考えられる。そこで、水性、酸性、アルコール性、油性食品の4種類の擬似溶媒に対しての各模擬汚染物質の移行を測定した。

##### 2-5-1 溶出試験の委託先

(財)日本食品分析センター

##### 2-5-2 溶出試験用サンプル

模擬汚染PETシートA [0.4mm厚さ(巻物)、100ppm汚染レベル]

このサンプルは食品容器として熱成形する前の材料であるが、より過酷条件での試験として材料段階で溶出試験を行うこととした。また、ロール状のシートはアルミニウム箔で包装して、揮発性の化学物質が蒸散しないように保管して、試験操作の直前にサンプル(試料)を採取した。

##### 2-5-3 溶出試験方法

検体(シート片)を4種類の溶出溶媒に浸漬して、下記の条件で恒温槽内で保存して溶出した。得られた溶出液は、ガスクロマトグラフ-質量分析法で、添加した6種類の化学物質についての定量分析を行い、溶媒への移行量を測定した。

1) 溶出溶媒 水、4%酢酸、20%エタノール及び50%エタノール

なお、50%エタノールは油性食品の擬似溶媒として選択した。米国FDAは、添加物の申請に際して提出する化学データの作成に関し、PET製食品容器の溶出試験では油性食品の擬似溶媒として、n-ヘプタンでなく50%エタノールを指定している。

PETトレイ協議会

2) 溶出条件

40°Cで、14日間とした。

3) 溶出液

検体の表面積1cm あたり2mlの溶媒とした。

4) 検出限界 0.5 ng/ml (ppb)

5) 試験数 n=2

2-5-4 定量分析の方法(その1)

1, 1, 1-トリクロロエタン、トルエン、クロロベンゼン

試験溶液の調製

EPA524.2 VOC MIX (各200 µg/ml 混合標準液 [スペルコ]) をメタノールで希釈後、水に添加、標準溶液を調製した。試験溶液及び標準溶液についてヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法により、以下の測定条件で測定し、標準溶液から得られた検量線より検体中の濃度を測定した。

測定条件

(ヘッドスペースサンプラー操作条件)

機種: HS40 [Perkin Elmer Company]

保持温度: 60°C

保持時間: 30分 トランスファーライン温度: 150°C

ニュートラル温度: 120°C

加圧時間: 3分

サンプル時間: 0.15分

(ガスクロマトグラフ-質量分析計の操作条件)

機種: QP-5050A [株島津製作所]

カラム: Aquatic [ジェルサイエンス株]

溶融シリカ 0.32mm 径 x 60m, 膜厚 1.0 µm

温度: 注入口 120°C

カラム 35°C (2分保持) →10°C/分昇温→100°C→5°C/分昇温

→200°C (1分保持)

キャリアーガス: 150 kPa

イオン源温度: 220°C

イオン化電圧: 70eV

イオン化法: EI