

### 3-1-3 分別物の分析

#### (1) 赤外(IR)スペクトルの測定

分別して得られた異物の赤外(IR)スペクトルを顕微法により測定した。基本的にすべての異物について、測定を行ったが、実体顕微鏡で観察して明らかに同じものであると考えられる物質については、測定していない。しかし、PETかどうか疑わしい物質はすべて測定した。

測定装置：顕微赤外分析装置(顕微FT-IR Bio-Rad FTS-40 UMA300A)

#### (2) 比重 1.3~1.4 の PET フレークの <sup>1</sup>H-NMR スペクトル測定

目視では見逃されるおそれのある比重 1.3 から 1.4 の PET フレーク (比重分別後、着色など異質物を除去したもの) の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを測定した。

分別した試料を十分に水で洗浄し乾燥させた。そのうち約 50g をクロロホルム：トリフルオロ酢酸 = 2 : 1 の溶媒に溶解させた。均一に溶解した後、溶液の一部をサンプリングし、乾固した。十分乾燥した後 <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを測定した。

<sup>1</sup>H-NMR 測定条件 溶媒：CDCl<sub>3</sub>+トリフルオロ酢酸、測定温度：室温

測定装置：VARIAN UNITY 500 (<sup>1</sup>H で 500MHz)

### 3-1-4 無機成分の半定量分析(蛍光X線分析)

11種の回収PETフレーク及びブランクPETフレーク試料各約5gをサンプリングし、そのまま熔融成形して試料調製した。蛍光X線分析装置を用いて多元素同時測定で<sup>9</sup>F~<sup>92</sup>Uの無機元素の定性分析及び半定量分析を行った。また塩素については元素固定測定でも測定した。

測定装置：リガク3270、Rh管球

### 3-2 フレーバー分析(揮発性成分の分析)

#### 3-2-1 パージ&トラップ(P&T)法

11種の回収PETフレーク及びブランクPETフレーク試料約5gを正確に量りとり、固体P&T付きGC/MS装置により揮発成分を分析した。

固体P&T条件

150℃のHeガスにより30分間加熱追い出しし、テナックスTAに吸着捕集した。

GC/MS条件

カラム：HP-1 0.25mm \* 30m

温度：50℃→250℃(10℃/min)

質量範囲： m/z 35~550

測定装置：固体P&T装置：日本分析工業 JHS-100

GC/MS装置：HP5973

### 3-3 溶出物分析

#### 3-3-1 溶出試験

##### (1) 溶出条件

11種の回収PETフレーク及びブランクPETフレーク試料約20gを正確に量りとり、800mlの食品疑似溶媒で溶出試験を行った。この浴比は食品衛生法等で定められている浴比(2ml/1cm<sup>2</sup>)

に対し、厚さ約0.7mmのPETフィルムでの溶出にほぼ対応する。

表1 溶出条件

疑似溶媒	水	20%エタノール	n-ヘプタン
温度(℃)	95(95)	90(60)	60(25)
時間(分)	30(30)	30(30)	60(60)

( )内は食品衛生法の溶出条件。

食品衛生法にある4%酢酸に関しては溶出される有機物は水や20%エタノールによる溶出物にほぼ含まれると考え、今回の溶出条件には加えなかった。

## (2) 溶出物分析のための大量溶出試験

20%エタノールの6試料(No.81125, 81221, 90125, 90319, 90621, 90921)とn-ヘプタンの4試料(No.81221, 90319, 90621, 90921)で量を15-20倍にして溶出を行った。  
温度、時間は(1)と同じである。

### 3-3-2 溶出物中の揮発成分の分析

(1) 3-3-1(1)溶出液の1/4(200ml)をエバポレータ(水浴温度は80℃)を用い、減圧下で10mlに濃縮後GCに直接注入(FID検出)し比較分析を行った。

#### GC条件

カラム：HP-INNOWAX 0.53mm \* 30m  
温度：80℃→250℃(10℃/min)  
スプリット法  
検出：FID

測定装置：GC HP5890 II

(2) VOC-GC/MS分析装置により、3-3-1(1)の水溶出液5mlの揮発成分を分析した。

#### VOC条件

Heガスで40℃ 10分間バブリングし、揮発成分を吸着捕集した。

#### GC/MS測定条件

カラム：AQATIC 0.25mm \* 60m  
温度：40℃→220℃(10℃/min)  
MS質量範囲：m/z 35~500

測定装置：VOC装置 Tekmer LSC-2000  
GC/MS HP5971A

### 3-3-3 溶出物中の不揮発成分の分析

(1) 不揮発成分の量測定

エバポレータにより濃縮後、秤量瓶に移し蒸発乾固して重量測定を行った。

(2) 不揮発成分のIR,NMR分析

IRスペクトル：顕微法

測定装置：Bio-Rad FTS-40 UMA300A

<sup>1</sup>H-NMRスペクトル：室温で測定

溶媒

水溶出物：水可溶分：D<sub>2</sub>O、クロロホルム可溶分：CDCl<sub>3</sub>

20%エタノール溶出物：水可溶分：D<sub>2</sub>O、クロロホルム可溶分：CDCl<sub>3</sub>

n-ヘプタン溶出物：CDCl<sub>3</sub>

測定装置：VARIAN UNITY 500 (<sup>1</sup>H で 500MHz)

### (3) 不揮発成分のHPLC測定

溶出物の不揮発成分のIR,NMRスペクトルより、PEG/PPG, シリコーン、脂肪酸(エステルやアミドなども含む)などが検出されている。(後述) PEG/PPG,シリコーンはポリマーまたはオリゴマーでHPLCでは単一のピークではない。脂肪酸類も含め、UV吸収を持たないため、通常のHPLC検出器(UV, RI)の感度が低い。同一条件でこれらの成分を検出することはほとんど不可能と思われるため、まずPETオリゴマーを測定する条件に準じた条件で測定した。

測定条件

カラム：ODS

移動相溶媒：2%酢酸/アセトニトリル(90/10 → 0/100)

検出：UV (258nm)

測定装置：HP LC-100

### (4) 溶出物中の不揮発成分の同定

試料(No.81221)320g を 500ml の n-ヘプタン, 60℃,60 分で溶出。

溶出物の <sup>1</sup>H-NMR,GC/MS 分析を行った。

<sup>1</sup>H-NMR 測定条件

溶媒：CDCl<sub>3</sub> 温度：室温

GC 測定条件

カラム：DB-1(0.25mm×30m)

温度条件：100℃→310℃ 10℃/min

キャリアガス：He(注入口圧力 100kPa)

スプリット比：1/10

MS(SIM)条件

イオン源：EI

測定装置：<sup>1</sup>H-NMR VARIAN UNITY 500 (<sup>1</sup>H で 500MHz)

GC/MS 島津 QP5000

分取 GPC により 5 フラクションに分離し、各フラクションの <sup>1</sup>H-NMR 分析を行った。

分取条件

カラム JAIGEL 1H, 2H

移動層溶媒 クロロホルム 3ml/min

分取装置：分取 GPC 日本分析工業 LC-908

(5) 大量溶出による溶出物の確認

20%エタノール及び n-ヘプタンによる大量溶出物の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを測定した。

測定条件

溶媒： 20%エタノール溶出物：水可溶分： $\text{D}_2\text{O}$ 、クロロホルム可溶分： $\text{CDCl}_3$

n-ヘプタン溶出物： $\text{CDCl}_3$

測定温度：室温。

測定装置： $^1\text{H-NMR}$  VARIAN UNITY 500 ( $^1\text{H}$  で 500MHz)

#### 4. 結果

##### 4-1 回収 PET フレーク成分分析

###### 4-1-1 比重により分別された分別物の量

結果を表 2 に示す。

比重 1.0 以下の分別物はみられなかった。

季節変動も少しあるようである。

表 2 比重により分別された分別物量

単位：重量%

試料 No.	比重	<1.0	1.0~1.3	1.3~1.4		1.4<
				(PET) *1	異質物*2	
81125		0	0.1640	99.8084	0.0218	0.0058
90219		0	0.0797	99.8987	0.0216	*3
90520		0	0.0956	99.8553	0.0491	*3
90825		0	0.0480	99.8904	0.0616	*3

\*1：比重 1.3~1.4 で PET フレーク及び目視では PET と区別できない物質。比重の異なる物質や目視で区別できた物質の重量合計を全体から引いた残り。

\*2：比重 1.3~1.4の範囲内で、目視で区別できる通常のPETとは異なるフレーク。印刷物が付着したり、色が異なるフレーク

\*3：極少量で重量測定できなかった。フィルムやフレーク状の形状をしていない。

###### 4-1-2 形態観察及び写真撮影

試料の及び比重による分別物の写真は別紙(No.1-11)。

着色物が散見される。比重1.4以上は1点を除き実体顕微鏡による30倍拡大写真

###### 4-1-3 分別物の分析

###### (1) 比重による分別物のIR分析

IR スペクトルを Fig.1~33 に示す。同定結果は表 3 にまとめた。

比重 1~1.3 の分別物はポリアリレート/PET、ポリカーボネートが圧倒的に多かった。

比重 1.3~1.4 の分別物はほとんど PET である。印刷物など着色物は異質なものと確認しやすい。ポリアリレート/PET はうすい黄色の塊状であり、PET と区別しにくい。このため今回は試料 No.81125, 90219 からはポリアリレート/PET は見いだされなかったが、目視で見落としている可能性がある。

比重 1.4 以上で極微量の分別物は、今回 FT-IR 測定を行っていない。

###### (2) 比重 1.3 から 1.4 の PET フレークの<sup>1</sup>H-NMR 測定

<sup>1</sup>H-NMR スペクトル(Fig. 34~37)より得られた組成比(モル比)を表 4 に示す。少量ではあるが共重合成成分が検出されている。

表 4 比重 1.3 から 1.4 の PET フレークの<sup>1</sup>H-NMR スペクトルによる組成比(モル比)

試料 No.	TPA	IPA	(NDC)*1	EG	DEG	BA
81125	99.58	0.39	0.03	97.51	2.43	0.06
90219	99.53	0.44	0.03	97.43	2.52	0.05
90520	99.27	0.73	≒0.00	97.17	2.27	0.56
90825	99.51	0.47	0.02	97.52	2.46	0.02

\*1：化学シフトが 8.65 ppm に見られるシグナルを NDC 由来として定量した。

イソフタル酸(IPA)が酸成分の0.4~0.8モル%,ジエチレングリコール(DEG)とビスフェノールA(以下BAと略称する)がそれぞれグリコール成分の2.2~2.6、0.02~0.6モル%検出されている。BAは、ポリアリレートによるものであると考えられる。ポリアリレートは、比重1.21であるが、PETと固着して1個のフレークを形成しているものもあり、フレークの中に占めるPETの割合の高いものが、比重1.3から1.4の範囲で今回確認されたと考えられる。

#### 4-1-4 無機成分の半定量分析(蛍光X線分析)

表5に結果を示す。測定対象元素は原子番号9(F)~92(U)である。Pb、As等の有害な重金属は検出されなかった。

表5 PET回収フレークの元素分析(蛍光X線法) 試料補正なし(単位; ppm)

試料No.	Na	Al	Si	P	S	Cl*2	Ca	Fe	Co	Ge	Sb*3	その他
ブランク	-	-	-	20	-	-	-	10	-	30	-	-
81125	*1	-	50	40	10	-	10	10	Tr	30	20	-
81221	-	10	30	30	-	-	10	10	Tr	30	10	-
90125	190	20	40	40	-	-	10	10	10	20	20	-
90219	150	10	30	30	-	-	10	10	Tr	30	30	-
90319	100	10	30	30	-	-	10	10	10	20	20	-
90422	-	10	20	30	-	-	10	10	Tr	30	20	-
90520	-	Tr	30	30	-	-	10	10	10	30	20	-
90621	-	10	30	40	-	-	10	10	10	20	20	-
90722	-	-	40	30	-	-	10	10	10	20	20	-
90825	90	-	30	40	-	-	10	10	Tr	30	20	-
90921	-	10	40	40	-	-	10	10	Tr	30	20	-

\*1: - は不検出、Trは痕跡程度の検出を意味する。

\*2: 塩素の検出感度<10ppm

塩素は多元素同時測定で不検出だったが、更に塩素のみ元素固定測定でも確認した。分別による異物分析で含塩素ポリマーを検出しているが、蛍光X線ではサンプルを平均的に測定しているため、微量で且つ局在している含塩素ポリマーは検出されなかったと考えられる。

\*3: Sbはこの条件では検出されている他の元素に比べ検出値が実際よりも少し低い値になる。

Na, Sは塩素と同様、局在しているためと思われる。

Sbはいずれの試料からも検出されている。Co, Pとともにかなり多くのボトル用PETに触媒として使用されているためと思われる。

Si, Alは土(砂)埃によるものと考えられる。

#### 4-2 フレーバー分析(揮発成分の分析)

##### 4-2-1 P&T法

固体P&T-GC/MS TICによるクロマトグラムをFig.38~49に示す。いくつかのピークが検出された。これらのピークの中で主なピークについてMSスペクトルを測定した(Fig.50~58)。ブランクPETからは脂肪酸炭化水素類を検出した。回収品からはリモネン、ノナール、BHT、脂肪酸炭化水素類等と同定することができた。各成分の濃度はいずれも各々10ppb以下と考えられる。季節間変動は見られない。

Fig.59, 60は試料袋のポリオレフィンと紙の固体P&T-GC/MS TICによるクロマトグラムである。BHTの由来を調査したが、袋からの移行かどうかは明確にはならなかった。

表6 回収PETフレークの固体P&T法による揮発成分の分析 単位：ppb(GC/MS感度より)

試料No.	リモネン	ノナール	BHT
ブランク	*1	-	-
81125	8	5	4
81221	7	3	3
90125	5	1	1
90219	7	5	4
90319	7	4	4
90422	5	2	-
90520	8	4	5
90621	7	3	1
90722	7	1	1
90825	4	4	4
90921	6	1	1
回収品平均	6.5	3.0	2.5

\*1： - は不検出(検出限界以下)を意味する。

リモネンは柑橘系の香料に多い。ノナールも柑橘系香料に含まれている。

BHTは代表的な酸化防止剤

なおステンレスの容器に移し替えた4試料からシリコン(環状)が検出されているが、これはステンレス容器のシリコンパッキングからの汚染と考えられる。(移し替えなかった試料と、別途測定した試料ではシリコンは検出されていない。)

#### 4-3 溶出物分析

##### 4-3-2 溶出物中の揮発成分の分析

(1) 濃縮液を直接GCに注入して比較したクロマトグラムをFig.61~79に示す。

水溶出液はブランクPETフレークと比較して差は見られなかった。

20%エタノール溶出液からはエチレングリコール(EG)等を検出したが、ブランクPETフレークと差はなかった。EGで試料に対し10ppb程度である。

n-ヘプタン溶出液はブランクPETフレークとは異なるピーク(↑印：4成分)が見られる。各成分とも10ppb程度で定性分析できる濃度でないため、成分は不明である。

(2) 3-3-1(1)の水溶出液のVOC分析。(参考)

Fig.80~101にVOC-GC/MSクロマトグラムを示す。MSスペクトルよりアセトン、エタノール、クロロホルム、MEK、トルエン、シリコン等が同定された。GC/MSの感度からの推定濃度をフレークの重量当たりに換算した値を表7にまとめた。トルエンを約80ppb、MEKを約200ppb検出した試料が各1あったが、これは溶出試験試料中に塗料片や接着剤片などが入っていたためかもしれない。エタノールは一部の試料で約50ppb程検出されたが、その他はいずれも約10ppb以下である。クロロホルムも検出されているが、その濃度は水道水の規制の1/10程度である。

##### 4-3-3 溶出物中の不揮発成分の分析

(1) 不揮発成分量の測定

いずれの試料もブランクPETフレークより少し溶出量が多い。主な溶出物はテレフタル酸、または酸末端オリゴマーの塩である。(後述)ごく僅かではあるが、季節変動があるように思われる。

表8 PET回収フレークからの溶出量

単位：mg/L(溶出液)

疑似溶媒	水	20%エタノール	n-ヘプタン
温度(℃)	95	90	60
時間(分)	30	30	60
ブランク	0.8	1.0	1.7
81125	2.0	2.0	2.2
81221	2.8	3.2	2.7
90125	3.8	3.3	2.7
90219	3.3	3.7	2.3
90319	3.0	2.2	3.0
90422	2.8	2.5	2.8
90520	2.2	1.5	2.5
90621	2.3	1.8	3.0
90722	1.8	1.8	2.7
90825	2.3	2.0	2.8
90921	1.8	2.2	2.5
回収品の平均	2.6	2.4	2.7

溶出量が少なく、誤差が大きい。

## (2) 不揮発成分のIR,NMR分析

乾固物のIRスペクトルはFig.102～137に、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルはFig.138～198に示す。各スペクトルから得られた結果を表9に示す。

水、および20%エタノール溶出物の主成分はテレフタル酸塩（及び酸末端オリゴマーの塩）である。他にPEG/PPG等が見られる。20%エタノール溶出物には僅かにクロロホルム可溶分がある。n-ヘプタン溶出物にはPEG/PPGのほか脂肪族カルボン酸（塩、エステルなど）シリコーンなどが少量見られる。（フタル酸エステルも少量見られるが、これは使用したn-ヘプタンなどに由来する）

## (3) HPLC測定

前述の通りNMRでいくつかの成分が検出されているが、それらの物質をHPLCで定量するのは容易ではない。PETオリゴマー分析条件で測定したときのPET由来成分で量の違う成分などを検討した。HPLCクロマトグラムをFig.199～236に示す。

PETオリゴマー成分などの定量結果を表10～12に示す。PETブランクに比べてテレフタル酸（塩）の溶出量が多いが、特にNo.81221, 90125, 90219, 90319に多い。これは蛍光X線による分析(表5)や、溶出物量(表8)とも対応している。ブランクPETには見られないピークもあるが、量も少なく同定できていない。

## (4) 溶出物中の不揮発成分の同定

試料(No.81221)の n-ヘプタン大量溶出物の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを Fig.237 に、GC/MS による TIC クロマトグラムと主なピークの MS スペクトルを Fig.238～255 に示す。また分取 GPC クロマトグラムを Fig.256,257 に、分離した各フラクションの <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを Fig.258～262 に示す。これらのスペクトルの解析の結果以下のような物質が同定された。

ポリジメチルシロキサン（シリコーン：PDMS）

ポリプロピレングリコール(PPG)：ポリエチレングリコール(PEG)を含んでいない。

PETオリゴマー



長鎖脂肪族カルボン酸エステル(トリグリセリドを含む)  
 長鎖脂肪酸アミド(ヘキサデカンアミド、オクタデセンアミド、オクタデカンアミド、ドコセンアミド)  
 長鎖脂肪族アルコール  
 フタル酸エステル(DOP, DBP, 他 1 種)  
 フロン (極微量)

(5) 大量溶出による溶出物の確認

試料(No.81221,90319,90621,90921)の n-ヘプタン溶出物の比較。

No.90319,90621,90921 に試料間差はほとんどない。

溶出物組成は上述した No.81221 から PPG を省いたもの。

PDMS 量は No.81221>No.90319=No.90621=No.90921

試料(No.81125,81221,90319,90621,90921)の 20%エタノール溶出物の比較。

PET オリゴマー及び PEG/PPG と微量の PDMS で試料間差は少ない。

PEG/PPG 量は No.81221>No.81125> No.90319=No.90621=No.90921

(6) 溶出物の量の推定

PET 由来以外の成分で溶出物量の推定は困難であるが、以下のような推定ができる。

溶出量の多かった試料 No.90219 の 20%エタノール溶出物中のテレフタル酸量を HPLC から求め、これを基準に <sup>1</sup>H-NMR スペクトルから推定すると試料に対しテレフタル酸塩が約 55ppm、その他の PET オリゴマーが 8ppm、PEG/PPG が 10ppm 程度と推定される。また、大量溶出試料(No.81221)については、溶出物の NMR スペクトルから 20%エタノール溶出物では試料に対し PET オリゴマーが約 55ppm、PEG/PPG が約 5ppm、脂肪酸類が 1ppm 弱、n-ヘプタン溶出物では脂肪酸類が 10~15ppm、PPG が 4~5ppm、ポリジメチルシロキサン(PDMS)が 0.3~0.4ppm 程度と考えられる。

5. 結果のまとめ

5-1 分別：水及び硝酸 Ca 水溶液による比重分別

PET 以外の成分は 0.2%以下。試料間で差があるので、季節変動がある可能性がある。

表 13 比重分別物の分析結果のまとめ

比重	割合 (%)	主な成分
1.0~1.3	0.05~0.17	ポリアリレート/PET、ポリカーボネート シクロヘキサジメタノール(CHDM)共重合 PET ポリプロピレン(PP)など
1.3~1.4 の PET 成分	>99.8	イソフタル酸(酸成分中 0.3-0.5 モル%)、 ビスフェノール A(グリコール成分中 0.02-0.6 モル%)を検出
1.3~1.4 で 異質な物質	0.02~0.06	PET 印刷物、CHDM 共重合 PET ポリアリレート/PET 塩化ビニル/アクリル酸エステル/スチレン/ブタジエン共重合体
1.4 以上	0.006 以下	シリカ(SiO <sub>2</sub> ) 炭酸カルシウム入りエチレンプロピレンゴム(EPR)(or ブタジエンゴム(BR))など

5-2 無機成分(蛍光 X 線分析)

・混入物が非常に局在しているために今回の試料では塩素は検出されていない。分別による異物分析で含塩素ポリマーを検出しているが、蛍光X線ではサンプルを平均的に測定しているた

め、微量で且つ局在している含塩素ポリマーは検出されなかったと考えられる。

- ・いくつかの試料で Na を検出：溶出物で TPA の塩が多いことと対応していると考えられる。
- ・ Pb や As 等の有害元素は検出されなかったが、Sb, Co 等の PET 触媒が検出されている。

### 5-3 揮発成分：(固体 P&T による分析)

リモネン、BHT、炭化水素などを検出している。(各々<10ppb)

### 5-4 溶出試験による溶出物分析

揮発成分(GC, GC/MS, VOC 分析)：

- (1)水、20%エタノール溶出物はブランク PET と変わらない。
- (2)ヘプタン溶出物は違いが見られたが、濃度が低く同定できず。

不揮発成分 (HPLC, 顕微 FT-IR, NMR による分析)：

- (1)水による溶出物：ブランク PET より少し溶出物が多い。季節変動がごく僅かあるように思われる。試料 No.81221, 90125, 90219, 90319 に多い。溶出物の主成分はテレフタル酸(末端の)塩で、その量も溶出量と対応している。(ブランク PET の 100 倍を越す場合もある)。テレフタル酸塩が多いのは、リサイクル工程のアルカリ洗浄に由来する Na 塩と推定される。TPA, MHET などのほか PEG/PPG や脂肪酸と思われる成分もある。
- (2)20%エタノール溶出物：量は水溶出物と同様で、組成も似ている。PEG/PPG や脂肪酸(or エステル or アミド)と思われる成分が検出されている。HPLC でブランク PET には見られないピークもあるが、量も少なく同定できていない。
- (3)ヘプタンには不揮発分が少しあり、フタル酸エステルも含まれているので溶出物の分析は難しい。溶出物は少ないが、ブランク PET より少し多い様である。溶出物には PPG や長鎖脂肪酸アミド、ポリジメチルシロキサン(PDMS)等が含まれている。そのほか長鎖脂肪酸及びそのエステル、長鎖脂肪族アルコールなども検出。

## 6. 結論

### 6-1 回収 PET フレーク

99.8%以上が PET であるが、種々の PET ボトル以外の成分が検出された。

ボトル由来の成分では純粋な PET の他に着色ボトル片や共重合成分が見られる。

また少量であるが収縮フィルム片や印刷物片もみられる。

どの回収品からも Sb などの触媒元素が検出されており、海外産ボトル由来等と思われる。

### 6-2 揮発成分としては香料？由来と思われる成分などを検出しているが、量はわずかである。

### 6-3 水や 20%エタノールによる溶出物ではテレフタル酸塩が主成分である。

これは回収フレークのアルカリ洗浄と関係があると考えられる。

そのほかでは PEG/PPG や脂肪酸類 (アミドやエステル) などが検出された。

n-ヘプタン溶出物にはテレフタル酸塩等の PET 由来成分は殆ど無く、溶出量も少ない。

脂肪酸類、PEG/PPG, シリコン(ポリジメチルシロキサン)などがみられた。

PET 由来以外の成分は、人の生活環境下で一般的に存在する物質である。

### 6-4 季節変動について

12-3 月の試料にテレフタル酸塩を含め溶出物が多いように思われた。

(季節変動ではなく、回収品の純度や、分別効率が次第に向上したためかもしれない)

以上

## 添付図表

### 図

- Fig.1-Fig.33:分別物の IR スペクトル  
Fig.34-Fig.37 比重 1.3-1.4 で異物除去後の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル  
Fig.38-Fig.49 固体 P&T-GC/MS による TIC クロマトグラム  
Fig.50-Fig.58 固体 P&T-GC/MS で検出された主な成分の MS スペクトル  
Fig.59-Fig.60 試料袋材料の固体 P&T-GC/MS による TIC クロマトグラム  
Fig.61-Fig.79 溶出液の GC(FID 検出)クロマトグラム  
Fig.80-Fig.91 水溶出液の VOC-GC/MS による TIC クロマトグラム  
Fig.92-Fig.101 水溶出液の VOC-GC/MS で検出された主な成分の MS スペクトル  
Fig.102-Fig.137 溶出物の IR スペクトル  
Fig.137-Fig.198 溶出物の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル  
Fig.199-Fig.236 溶出物の HPLC クロマトグラム  
Fig.237, 試料 No. 81221 の n-ヘプタン大量溶出物の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル  
Fig.238-Fig.255 試料 No. 81221 の n-ヘプタン大量溶出物中の主な成分の MS スペクトル  
Fig.256, 257 試料 No. 81221 の n-ヘプタン大量溶出物の GPC クロマトグラム  
Fig.258-262 試料 No.81221 の n-ヘプタン大量溶出物の GPC 各フラクションの  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル  
Fig.263-273 その他の試料の n-ヘプタン及び 20% エタノール大量溶出物の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル

### 表

- 表 1 溶出条件  
表 2 比重により分別された分別物量  
表 3 分別物の赤外スペクトルによる分析  
表 4 比重 1.3 から 1.4 の PET フレークの  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルによる組成比(モル比)  
表 5 回収 PET フレークの元素分析(蛍光 X 線法)  
表 6 回収 PET フレークの固体 P&T 法による揮発成分の分析  
表 7 回収 PET フレーク水溶出液の VOC 測定結果(参考)  
表 8 回収 PET フレークからの溶出量  
表 9 回収 PET フレーク溶出物の定性分析結果  
表 10 水溶出物中の PET オリゴマーの HPLC による定量結果  
表 11 20%エタノール溶出物中の PET オリゴマーの HPLC による定量結果  
表 12 大量溶出による溶出物の分析結果  
表 13 比重分別物の分析結果のまとめ

分析手法の概要 (フローチャート)

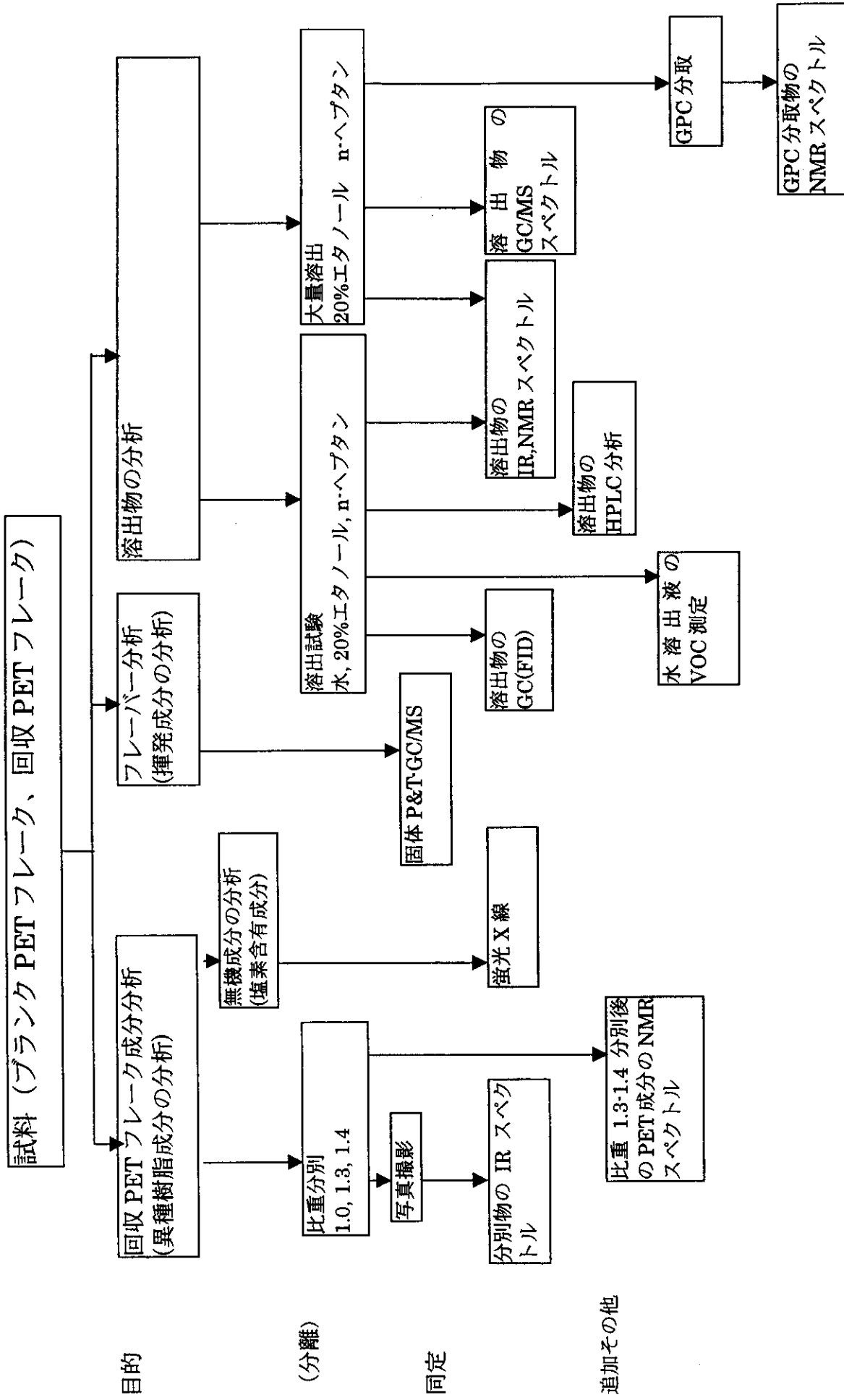


表3 分別物の赤外スペクトルによる分析

試料 No.	比重 1~1.3	比重 1.3~1.4 異質物	比重 1.4以上
81125	ポリアリレート/PET ポリカーボネート PET-G (TPA/EG/CHDM)*1 ポリメタクリル酸エステル+酸化チタン (印刷物の印刷面) メタクリル酸 (アクリル酸?) エステル/スチレン/ブタジエン共 重合体 (印刷物ベース)	PET (印刷物付着) PET-G (TPA/EG/CHDM) 塩化ビニル/アクリル酸エステル/スチ レン/ブタジエン共重合体	二酸化珪素 (写真中、小さい方) ゴム (EPR かブタジエンゴム) +炭 酸カルシウム (写真中、茶色のもの)
90219	ポリアリレート/PET ポリカーボネート PET-G (TPA/EG/CHDM) ポリプロピレン+炭酸カルシウム	PET (印刷物付着) PET-G (TPA/EG/CHDM) 塩化ビニル/アクリル酸エステル/スチ レン/ブタジエン共重合体	
90520	ポリアリレート/PET ポリカーボネート PET-G (TPA/EG/CHDM) ポリプロピレン+炭酸カルシウム (印刷物) メタクリル酸 (アクリル酸?) エステル/スチレン/ブタジエン共 重合体	PET (印刷物付着) PET-G (TPA/EG/CHDM) ポリアリレート/PET	
90825	ポリアリレート/PET ポリカーボネート PET-G (TPA/EG/CHDM) メタクリル酸 (アクリル酸?) エステル/スチレン/ブタジエン共 重合体 スチレン/ブタジエン共重合体	PET (印刷物付着) PET-G (TPA/EG/CHDM) ポリアリレート/PET	

\*1: PET-G と呼ばれる共重合ポリエステルで、組成はテレフタル酸(TPA)/エチレングリコール(EG)/シクロロヘキサジメタノール(CHDM)

表7 回収PETフレーク水溶出液のVOC測定結果

単位：ppb(GC/MS感度より)

	AA*1	エタノール	アセトン	MEK	クロロホルム	2DXN*2	トルエン	酢酸エチル	シロエン	2BHXOHT*3	ノナール	デカール	PaCDS*4	ヘキサデカン	シエンCO*5
81125	5.1	58.0	7.1	206.1	1.4	1.7	0.9	-	7.1	4.1	0.8	0.6	0.3	3.7	-
81221	8.0	65.0	4.0	1.7	1.4	2.3	0.3	-	5.1	2.3	11.0	6.1	-	0.9	1.4
90125	5.4	53.0	4.9	0.9	1.7	5.1	0.6	-	5.2	6.0	6.9	4.5	-	-	1.7
90219	2.9	6.3	5.4	4.9	10.0	2.9	1.1	-	4.6	2.2	2.3	1.4	0.5	0.7	0.7
90319	5.2	5.7	3.4	1.1	7.7	3.4	14.0	-	3.2	3.1	5.7	4.0	-	0.3	-
90422	3.1	4.3	2.3	0.9	0.8	2.6	0.6	-	2.2	2.0	6.3	2.9	-	1.1	1.4
90520	3.4	2.0	4.3	0.8	13.0	1.7	0.3	-	2.0	3.1	0.5	0.5	1.1	1.4	1.4
90621	3.1	5.1	3.7	0.9	7.4	2.6	2.3	-	2.3	5.4	3.1	2.9	2.6	0.3	2.0
90722	0.3	1.0	3.1	0.7	0.5	2.0	0.3	-	2.6	1.7	0.9	0.7	3.4	1.4	2.6
90825	1.9	39.0	4.6	1.4	8.3	2.9	81.0	11	2.2	2.6	5.7	4.6	3.7	0.7	3.5
90921	0.3	1.1	3.7	1.1	0.5	1.0	0.5	-	2.3	1.3	2.3	1.1	3.4	2.3	4.6
回収品平均	3.5	21.9	4.2	20(1.4)	4.8	2.6	9.3	1.0	3.5	3.0	4.1	2.7	1.4	1.2	1.8

\*1：アセトアルデヒド \*2：2-メチル-1,3-ジオキソラン \*3：2-エチルヘキサノール \*4：脂肪族エステル \*5：脂肪族（不飽和結合を）ケトン

表9 回収PETフレーク溶出物の定性分析結果

溶出条件	水 95℃ 30min			20%エタノール 90℃ 30min			n-ヘプタン 60℃ 60min		
	IR	NMR	HPLC(1)	IR	NMR	HPLC(1)	IR	NMR	HPLC(1)
機器分析	顕微透視法	/D <sub>2</sub> O	/CDCl <sub>3</sub>	顕微透視法	/D <sub>2</sub> O	/CDCl <sub>3</sub>	顕微透視法	/CDCl <sub>3</sub>	*1
溶媒ブランク	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PETブランク	○	○	○	○	○	○	○	○	○
81125	TPA塩	TPA塩	○(TPA)	TPA塩	○	脂肪族化合物(?)	○	脂肪酸(エステル)など	○
81221	TPA塩	TPA塩	○(TPA)	TPA塩	PPG	IPA,PEG/PPG,脂肪酸(エステル)	○	同上	○
90125	TPA塩	TPA塩	○(TPA)	TPA塩	PPG	PEG/PPG,脂肪酸(エステル)	○	同上	○
90219	TPA塩	TPA塩	○(TPA)	TPA塩	PEG/PPG	PEG/PPG	○	同上	○
90319	TPA塩	TPA塩	○(TPA)	TPA塩	○	脂肪酸(エステル)	○	同上	○
90422	TPA塩	TPA塩	○(TPA)	TPA塩	○	脂肪酸(エステル)	○	同上	○
90520	TPA塩	TPA塩	○(TPA)	TPA塩	○	○	○	同上	○
90621	TPA塩	TPA塩	○(TPA)	TPA塩	○	○	○	同上	○
90722	TPA塩	TPA塩	○(TPA)	TPA塩	○	○	○	同上	○
90825	TPA塩	TPA塩	○(TPA)	TPA塩	○	○	○	同上	○
90921	TPA塩	TPA塩	○(TPA)	TPA塩	○	脂肪酸(エステル)	○	同上	○
Fig.No.	102-113	139-150	200-211	114-125	163-174	175-186	126-138	187-199	224-236

○：PETブランクと同じ成分のみ

\*1：PETオリゴマー測定条件

n-ヘプタン溶出物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルでパラフィンやフタル酸エステルを検出しているが、多くは溶媒中に含まれていたもの。

表 10 水溶出物中の PET オリゴマーの HPLC による定量結果 (未知成分は BHET を元にピーク強度比を示した。) 単位  $\mu\text{g/L}$

保持時間(min)	TPA	MHET	BHET	U1	U2	U3	a	U4	U5	U6	U7	b	CT
	9.0	11.3	12.8	17.1	17.6	22.6	23.6	25.6	27.4	27.8	29.2	30.9	40.2
PET ブランク	10	71	11	4	28	10	30	19	2	2	8	6	0
81125	497	236	10	24	17	11	121	32	4	0	17	9	0
81221	796	34	2	0	0	2	9	0	0	0	0	0	0
90125	964	41	3	0	0	2	7	0	0	0	0	0	0
90219	1159	118	5	0	0	5	30	0	0	0	0	0	0
90319	702	12	1	0	0	1	2	0	0	0	0	0	0
90422	538	18	2	0	0	2	4	0	0	0	0	0	0
90520	506	63	4	0	0	3	12	0	0	0	0	0	0
90621	476	19	2	0	0	2	6	0	0	0	0	0	0
90722	437	16	2	0	0	2	4	0	0	0	0	0	0
90825	484	66	3	0	0	4	16	0	0	0	0	0	0
90921	521	14	1	0	0	2	5	0	0	0	0	0	0

表 11 20%エタノール溶出物中の PET オリゴマーの HPLC による定量結果 (未知成分は BHET を元にピーク強度比を示した。) 単位  $\mu\text{g/L}$

保持時間(min)	TPA	MHET	BHET	U8	U9	a	b	U10	U11	CT
	9.0	11.3	12.8	21.5	22.5	23.6	30.9	35.9	36.4	40.4
PET ブランク	210	94	6	61	4	27	0	0	0	0
81125	400	74	5	11	5	23	0	1	4	18
81221	967	179	9	38	6	66	0	0	1	6
90125	1105	129	6	56	5	33	0	0	2	10
90219	1083	101	6	16	5	30	0	5	7	22
90319	864	37	2	57	2	7	0	0	0	0
90422	667	91	5	40	3	20	0	0	0	0
90520	292	54	5	17	5	15	0	1	4	8
90621	440	72	5	25	6	27	0	0	0	1
90722	512	51	3	43	2	13	0	0	0	0
90825	531	13	1	9	1	2	0	0	2	5
90921	322	50	4	14	3	21	7	1	7	17

a, b は PET オリゴマーである。  
 ピーク U1~U9 は未確認であるが PET ブランクにあることから PET 由来と考えられる。(U9 は U3 と同じ物質の可能性がある)



表 12 大量溶出による溶出物の分析結果

溶出条件	20% エタノール 400g/500ml		n-ヘプタン 320g/500ml			
	NMR		NMR(20g/800mlと大きく異なる)			
測定項目	溶出量 (mg) ※1	D2O※2 20g/800mlとやや差あり 試料間差は対応	CDC13※3 ほぼ不溶のため参考データ 20g/800mlほど試料間差なし	HPLC	溶出量 (mg) ※1	GPC分取→NMR GC/MS
81125	15.5	PETオリゴマー PEG/PPG(少)	PETオリゴマー PEG/PPG(少) PDMS(微量)	—	—	—
81221	24.3	PETオリゴマー PEG/PPG(多)	PETオリゴマー PEG/PPG(多) PDMS(微量)	20g/800mlと大 差ないが異なる ピークあり PETオリゴマー と推定	—	PDMS※4 PPG(MW数千)※5 PETオリゴマー 長鎖脂肪酸エステル※6、長鎖脂肪酸アミド※7 長鎖脂肪酸(飽和、不飽和)、長鎖脂肪酸アルコール フタル酸エステル(DOP、DBP他)、フロン(微量)
90125	28.0	—	PETオリゴマー PEG/PPG(微量) PDMS(微量)	—	—	—
90319	27.1	PETオリゴマー PEG/PPG(少)	—	—	5.5	No.81221からPPGを除いたもの
90621	15.5	PETオリゴマー PEG/PPG(少)	—	—	6.2	No.81221からPPGを除いたもの
90921	18.9	PETオリゴマー PEG/PPG(少)	—	—	5.6	No.81221からPPGを除いたもの

※1：回収が不完全なため参考値

※2：試料間差はPEG/PPGの量のみ

※3：溶出物の約2wt%しか溶解しないのでCDC13可溶分を重視する必要はない。

20g/800mlのデータは試料量が少なすぎて本来の溶出物を評価できていない。

※4：他試料に比べると多い

※5：PEGはほとんどなし

※6：トリグリセライドなどもあると推定される。

※7：GC/MSにより確認。ヘキサデカンアミド、オクタデカンアミド、オクタデセンアミド、ドコセンアミド等を検出。滑剤または分散剤と思われる。

### 2.1.3 別表-1 メカニカルリサイクルの方式と特徴

方式	前処理	超洗浄方式	IV調製	製品	衛生安全性その他
SLW Schmalbach Lubeca	大型処理設備のYPRフレークで実証済み。対応可。	ペレット時とSSP時？ 詳細不明。	SSP？ 詳細不明。	ペレット SuperCycle	FDAの No objection letter取得。 PETボトルリサイクル推進協議会として官能・材質・溶出試験を評価。問題は異物コンタミ。
URRC United Resource Recovery Corp.	同上？	リアクターを使用しアルカリで表面を部分解重合？	フレークのIV維持、またアップも可。 詳細不明。	フレーク or ペレット	FDAガイドラインの溶出試験をクリア。 FDAの No objection letter 取得。 スイス、フランスにプラント計画。 BTB検討技術委員会ではYPRフレークをこの方式で処理、現在評価中。
PTI Plastic Technologies. Inc	同上？	フレーク粒子を小さくし真空処理、または窒素ガス処理？ 詳細不明。	調製可。 詳細不明。	小粒子フレーク or ペレット	FDAガイドラインに則した溶出試験実施。 対象はCurbside、Deposit FDAの No objection letter取得。 オーストラリアのアマテル社で製品化。 BTB検討技術委員会ではYPRフレークをこの方式で処理、現在評価中。
BUHLER	同上？	リング押出機の溶融工程で揮発物質、フィルター工程で異物除去、SSP工程で残留揮発分除去。	SSP工程(温度・時間・N <sub>2</sub> ガス)でアップ。	ペレット	Challenge Test 実施。 Coca-Colaスベックをクリア。 FDAアプルーブ申請中。 今回、FDA準拠代理不純物質、官能物質の除去試験をBTB検討技術委員会で実施。
三井・ホソカワ方式	同上	フレーク状態で高温窒素ガス処理し汚染物質の除去とIVアップを行う。次のペレット化工程のフィルターで異物を除去。 特徴は比表面積が大きいフレーク状態でSSPした方が効果的とした考え。	フレーク時点でのSSP	ペレット	BTB検討技術委員会がピューラー社で実施した Challenge Test と同じ代理汚染物質で衛生安全性を評価中。

## 2.1.4.2-1 添付資料-1 URRC, PTI処理リサイクルPETの調査・分析

(株) 三井化学分析センター

### 1 目的

URRC、PTIに依頼したメカニカルリサイクルPETについて外観検査、物性評価を行う。

### 2 外観検査

#### (1) 立ち会い検査時に認められた異物

リサイクル樹脂	項目	場所	数量
URRC	成虫	Box、外袋内袋の上	1匹
	砂	内袋底折り返し部	多量(5g程度)
	木	ペレット上部	2~3個
	ダンボール切り屑		
	PETの微粉末	樹脂全体	多量
PTI	マジックインキ	内袋と外袋の間	1本
	PETの微粉末	樹脂全体	多量

#### (2) 梱包の異常事態

- ・内袋汚れ
- ・内、外袋の折りたたみ梱包 → 密封形式でなく異物が入りやすい
- ・内袋底部の溶融ペレット → 熱いペレットを充填

### 3 物性評価-1

リサイクルPET樹脂100%の基本特性評価 (PETの微粉末含有)

特性	単位	URRC品 Lot 4087-5	URRC品 Lot 4088-4	PTI品社 No 2
IV	(dl/g)	0.77	0.77	0.88
L, a, b値	L値	81.1	81.2	78.1
	a値	-0.05	-0.01	-1.43
	b値	6.1	6.3	5.0
HAZE (%)	3mm	2.2	2.2	4.2
	4mm	16.5	17.5	7.5
	5mm	85.6	86.7	36.9
	6mm	93.6	93.6	85.2

### 4 物性評価-2

リサイクル樹脂のブレンド比率とHAZEの関係

特性	ブレンド比率	3mm	4mm	5mm	6mm
HAZE (%)	バージン樹脂	0.3	0.8	6.5	26.0
	URRC10%	0.7	6.0	58.2	90.5
	URRC20%	0.9	13.1	75.3	92.8
	URRC30%	1.2	16.1	81.5	93.2

- ・商品仕様は、プリフォーム厚み約4mm、リサイクル樹脂30%を想定するが、かなり透明性はバージンと比べ低下する。

5 物性評価—3

リサイクル樹脂のブレンド比率とL、a、bの関係の関係

特性	特性値	バージン樹脂	URRC 10%	URRC 20%	URRC 30%
L a b	L値	81.3	64.5	62.5	61.4
	a値	-0.4	-0.2	-0.9	-1.1
	b値	2.1	4.2	4.4	5.5

6 リサイクルPET樹脂の熱特性 (DSC)

サンプル	Tg (°C)	TC-1 (°C)	Tm (°C)	TC-2 (°C)
URRC品	78.5	134.6	253.2	199.1
PTI品	79.0	133.3	251.7	189.7