

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 11 日現在

機関番号：16401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25450371

研究課題名(和文) 使用済み発泡スチロールの高品質リサイクル技術に関する研究

研究課題名(英文) Study on the technology for improving the recycled quality of used polystyrene foam

研究代表者

河野 俊夫 (KAWANO, TOSHIO)

高知大学・教育研究部自然科学系農学部門・教授

研究者番号：60224812

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：リサイクルした発泡スチロール品質の向上を目的として、発泡スチロールに付着する臭気を減らすいくつかの手法を取り上げ、その臭気低減効果を評価した。最初の研究ステップでは、魚臭で汚損した発泡スチロールを検出する目的で近赤外分光法を用い、スペクトル分析によって、その検出に有効ないくつかの波長候補を得た。また、第二ステップでは、臭気で汚損した発泡スチロールに濃度の薄い塩酸をスプレーした結果、大部分の臭気の強度を最初の10分の1のレベルまで弱めることができた。最後の研究ステップでは、用いた7種の果実抽出物のうち、'甘夏'からの抽出物が最もマスキング効果があることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：For improving the quality of recycled expanded polystyrene foam, some methods of reducing the odor within it were introduced and the odor reduction effect was evaluated. In the first step, near-infrared spectroscopy was used for detecting fish odor polluted foam and some useful wave lengths were nominated by spectra analysis. In the second step, dilute solution of hydrochloric acid was sprayed on the odor-polluted polystyrene foam. As the results, most of the odors intensity was weakened into the level of one-tenth of original one. In last step, the extract from 'Amanatsu' fruit showed the best odor masking performance among extract samples from seven fruit used.

研究分野：食料生産プロセス学

キーワード：臭気低減

1. 研究開始当初の背景

魚を始めとする食品の包装に用いた発泡スチロールには、特有の臭気が付着する。魚を梱包した発泡スチロールの場合、魚臭の主な成分は「トリメチルアミン」と呼ばれる化学物質と考えられているが、その他にも非常に多くの臭気成分が付着している。このため、一般に、生鮮食品の梱包に用いた使用済みの発泡スチロールのリサイクルでは、付着した臭気をどれだけ除去できたかが問題となる。ゴミとして廃棄された臭気付きの発泡スチロールは、通常、有機溶媒によって溶かして容積を小さくし(減容という)、液状となったものの中から不純物質などを除去して固めた、発泡スチロールの原料となる塊(これをインゴットと業界では呼んでいる)に再生し、発泡スチロールにリサイクルしている。しかし、再生したインゴットには、現状の技術では臭気が多分に残っているため、このインゴットから再生した発泡スチロールは、無臭にはならない。人の鼻は悪臭には特に敏感で、食品の包装に用いる発泡スチロールに悪臭が残っていると、いくら衛生上問題ないほど微生物のない発泡スチロールといえども、包装した食品は売れなくなる。このため、再生した、臭気が残る発泡スチロールは、食品包装用としての再利用はできず、もともと他の臭気が存在し、発泡スチロール自身の臭気があまり問題にならないような、例えば建設資材や車のクッション材などの用途に限られることになる。東京の築地などでは、魚を入れた魚箱としての発泡スチロールが毎日のように多量に廃棄されるなど、食品包装によって臭気付きの発泡スチロールゴミの発生量は膨大である。発泡スチロールは加熱物ではあるが、焼却すれば大気汚染のもとになるだけに、できる限りリサイクルして再利用するのが望ましい。使用済みの発泡スチロールに付いている悪臭を低減・除去する技術の開発は、我が国の廃棄物処理技術、リサイクル技術の向上に資するだけでなく、経済発展著しく、使用済み発泡スチロールが今後、大量に排出される可能性のある中国・東南アジア諸国にも役立つはずである。隣国の公害問題は、我が国に直接にも間接にも影響を与え、国民の健康問題に関わってくる。使用済み発泡スチロールの臭気除去・低減技術の開発は、その意味でも研究の必要性が高い。

2. 研究の目的

廃棄される使用済み発泡スチロールの臭気は、包装する商品によって様々であるが、なかでも魚介類を包装した発泡スチロールに付着した臭気はきわめて強く、臭気除去の必要性が高い。また、廃棄される発泡スチロールのすべてが魚介類の包装に用いられたわけではない。一般の工業製品の包装に用いられた発泡スチロールの場合は、ほとんど臭気が付着していないため、従来技術でのリサイクルで十分である。しかし一方、臭気以外

にもラベルやインクなど、様々な異物が混入している場合もあり、末端の消費現場での分別以外に、リサイクル施設の側においても、臭気処理の必要な発泡スチロールであるのか、異物の除去まで行わなければならない発泡スチロールなのか、そして、臭気までも処理しなければならない発泡スチロールなのかを、迅速に判定して分類する必要がある。

そこで本研究では、臭気付きの発泡スチロールをリサイクルするまでの技術を三段階に分けて検討した。物理的に分別可能なラベルの有無やサイズの大小は従来の選別技術で対応するとして、臭気のある発泡スチロールかどうかを高速に選別する技術について最初に検討した。つぎに、臭気が付いている発泡スチロールについて、その臭気成分を中和する技術について検討した。さらに、人の官能では、問題となる臭気成分よりも優位に感知される芳香成分で臭気の官能上の影響を弱める(マスキングと呼ぶ)技術について検討した。これら3つの技術を組み合わせることで、悪臭として感じられる魚介類由来の臭いを除去・低減することを目指した。

3. 研究の方法

全体に共通する事項として、発泡スチロールに付着する臭気成分の評価方法について先に説明する。

臭気付きの発泡スチロールは、酢酸エチルで溶解させ、塩酸を添加して分液ロートを用いて攪拌して二層分離させる。その塩酸層に対して水酸化ナトリウムを添加してpH調整し、これにジエチルエーテルを入れて再び分液ロートにて二層分離させ、ジエチルエーテルに臭気成分を抽出した。

臭気成分を抽出したジエチルエーテルは、遠心濃縮機を用いて3倍に濃縮し、その1 μ Lを、FID型ガスクロマトグラフに注入した。キャピラリーカラム(内径0.25mm、長さ30m)を用いて、最終端から臭気成分ごとに分離した物質を、1:1でFID検出器と、スニッファーにスプリットしてそれぞれ評価した。カラムの昇温プログラムは、初期40、昇温速度4/min、インジェクション温度250、FID検出器温度250とし、キャリアーガスにはヘリウム(工業濃度)を用いた。GCのインジェクション・モードはスプリットレス・モードとした。

(1)臭気付き発泡スチロールの分別法

魚介類特有の臭気成分には、トリメチルアミンと呼ばれる物質があるが、この他にも非常に多くの臭気成分が、使用済み発泡スチロールには付着している。魚介類を梱包した発泡スチロールと、そうでない、発泡スチロールとを高速で分別する方法として、光センシングによる手法を取り入れた。光の種類を表す波長で、900nm~1,600nm(ナノメートル)の範囲の光、すなわち近赤外域の光を用いるものである。発泡スチロールの表面に、ハロゲン光源

からの光を照射し、その表面からの反射光を、近赤外分光光度計を用いてスペクトルを取得した。魚介類の包装に用いた発泡スチロールと、用いない発泡スチロールのスペクトルを多変量解析により比較分析した。

(2) 中和法による臭気成分の低減・除去法

臭気に含まれる成分に対して、酸を作用させて、成分の一部を中和させて臭気の高減・除去を行う方法で、中和用の酸として、蒸留水に少量の塩酸を加えたものを使用した。発泡スチロールは、多孔質であるため、水溶液は浸透し易い。現場のリサイクル施設では、果皮表面から抽出されるリモネンと呼ぶ物質を使って発泡スチロールを溶解して処理してから塊(インゴット)にして再生利用するが、ここでは直接、酸の散布によって臭気を中和させる手法を採った。また、酸の浸透を促進させる意味で、圧力容器に入れて、ゲージ圧で0.2~0.4MPa(0.2~0.4気圧)の加圧を行う試験を同時に比較調査した。

(3) マスキング法による臭気成分の低減法

使用済み発泡スチロールの溶解処理では、現状、リモネンと呼ばれる果実の果皮からの抽出物を利用しているケースがある。リモネンとはその名から推測されるとおり、レモンの果皮に多く含まれている。レモンだけでなく、他の果実類の果皮にも含まれる成分である。リモネンは発泡スチロールの構成物質と似通った化学構造をしているため、発泡スチロールに加えると、その構成物質との置換を生じることから溶け込むことになる。そこで本研究では、果実一般に含まれるリモネンの成分を利用しつつ、果皮に含まれる他の成分によるマスキング効果によって、発泡スチロールに付着する臭気成分の低減を試みた。高知県特産の柑橘の、'文旦'、'小夏'、'日向夏'、これに加え、オレンジ、グレープフルーツ、参考比較材料として、レモン、それぞれの果皮抽出物を利用した。

4. 研究成果

(1) 臭気付き発泡スチロールの分別法

臭気が付着していない発泡スチロール、および魚介類の梱包によって臭気が付着した発泡スチロールとの近赤外スペクトルは通常、離散データであり、そのままではノイズによる信号値の上下移動が大きいため、平均化スムージング処理を行った。スムージングの方法は、前後25点のデータをもとに、サビツキー・ゴレイ法を用いた。発泡スチロールに付着する臭気成分の量は極めて微量であるものの、その種類は非常に多いため、臭気が付いた発泡スチロールの近赤外スペクトルには、ノイズ様のピークが多数検出された。また、魚介類を梱包したことにより、発泡スチロール内には、その水分が残存しており、水分によるものと推定されるスペクトル吸収が顕著に検出された。一方、魚介類の臭気

成分によるものと考えられるピークもいくつか検出されており、980nm、1,450nm、1,350nmなどが代表的ピーク・バレーの位置である。人の官能によるスニッフィング試験では、20~30種の臭い成分が確認されているのと比較すると、近赤外スペクトルで得られる顕著なピーク・バレーの数は限定的であった。

(2) 中和法による臭気成分の低減・除去法

塩酸の希薄溶液を利用した中和法の実験では、市販の鮮魚数種を単独に梱包した発泡スチロールを用いて、その臭気成分の低減・除去効果を確認した。鮮魚の臭気が付着した発泡スチロールの、ガスクロマトグラフによる臭気分析では、保持時間20分以降、測定終期の60分までの間、100種以上のピークが検出されていたが、塩酸希薄溶液による中和によって処理した発泡スチロールでは、20種程度にピークが減っており、かつ、その臭気濃度を示すピーク面積も、臭気成分によって異なるが、10分の1程度となり、大幅な低減効果が認められた。また、人の官能によるスニッファー試験では、処理前の発泡スチロールには、梱包した鮮魚特有の魚臭成分のほか、鮮魚の海遊環境によって得たものと推定される、様々な臭気を検出された。例えば、海洋投棄物からのものと思われるが、油の臭気などである。これらの成分は、人の官能でこそ検出されるが、実際の付着濃度は魚そのものの臭気成分に比較すれば少なかったため、中和法による臭気成分低減処理によってほとんど検出されなくなった。しかし一方で、魚臭そのものの成分は、臭気強度を1から5で評価した場合、処理前の5に対して、2ないし3の強度を示し、人の官能評価での残存率は、ガスクロマトグラフによるピーク面積比率ほど低減できていない。

(3) マスキング法による臭気成分の低減法

そこで、他の香気成分により、人の官能に対するマスキング効果を期待して、果実の果皮からの抽出物による臭気成分低減法を実施した。果実の抽出成分には、多数の香気成分が含まれているため、同じく多数の臭気を含む発泡スチロールの臭いと似通った分子量のものも多く、その重なり(マスキング)によって人の官能のうえで臭気を低減し得る可能性がある。

高知県産の果実から、文旦、小夏、日向夏、柚子、甘夏の抽出物を、これに加えて参考までにオレンジ、レモンの抽出物を用いて臭気成分のマスキングを行い、その臭気低減の効果をガスクロマトグラフおよび人の官能によるスニッファー試験で比較評価したところ、甘夏抽出物によるマスキングが最も効果的であった。甘夏抽出物単独の臭気をスニッファーで分析すると、オレンジの匂いのほか、フルーツ、バラ、ハーブ、シトラス様の匂いが検出される。ガスクロマトグラフ質量分析を行っていないため、分子量からの推定はで

きていないが、魚臭の付着した発泡スチロールを、甘夏抽出物で処理したあとでは、人の官能上は魚臭が抑えられており、これらの含有香気成分が重畳効果をもたらしたものと推定する。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1件)

河野俊夫、疋田慶夫、村井正之、上向井美佐、柏野由加里、甲斐野乃花、近赤外マッピングスキャンによる食用卵の個別消費期限推定法に関する研究、日本食品保蔵科学会誌、査読有、第41巻(第4号)、2015年、pp.139-144.

〔学会発表〕(計 9件)

Rana, B. B., M. Yokota, Y. Shimizu, T. Kawano, M. Murai, Effects of a lateness gene on yield and related traits in indica rice, Japanese Society of Breeding, Nov. 27th, 2015, Ehime Univ.(Matsuyama).

Rana, B. B., Y. Shimizu, H. Nakazawa, A. Dahal, T. Kawano, M. Murai, Effects of a lateness gene on lodging resistance and related traits in indica rice, Japanese Society of Breeding, Nov. 27th, 2015, Ehime Univ.(Matsuyama).

森松和也、疋田慶夫、河野俊夫、テクスチャー測定におけるカンキツの品種特性、農業環境工学関連5学会、2015年9月15日、岩手大学(盛岡市)。

河野俊夫、上向井美佐、柏野由加里、甲斐野乃花、冷凍食品のすり替え偽装防止技術に関する研究(1) - 基本原理とその有用性、日本調理科学会、2015年8月25日、静岡県立大学(静岡市)。

河野俊夫、西本年伸、小原敬弘、疋田慶夫、森松和也、上向井美佐、柏野由加里、甲斐野乃花、光センシングによる梨蜜症の非破壊判定に関する基礎研究、日本食品保蔵科学会、2015年6月28日、東京農業大学・世田谷キャンパス(東京都)。

河野俊夫、橋本聖子、疋田慶夫、近赤外顕微マッピングによる食材鮮度管理法に関する研究、日本調理科学会、2014年8月30日、県立広島大学(広島市)。

橋本聖子、河野俊夫、疋田慶夫、調味食品に含まれる香辛料の非接触類別・含量推定法に関する基礎研究、日本調理科学会、2014年8月30日、県立広島大学(広島市)。

河野俊夫、橋本聖子、疋田慶夫、近赤外分光法を利用した卵の品質推定法に関する研究、日本食品保蔵科学会、2014年6月28日、JA長野県ビル(長野市)。

河野俊夫、橋本聖子、調味食品の近赤外分光特性とその特徴分類に関する研究、日本調理科学会、2013年8月23日、奈良女子大学(奈良市)。

6 . 研究組織

(1)研究代表者

河野 俊夫 (KAWANO, Toshio)
高知大学・教育研究部自然科学系
農学部門・教授
研究者番号：60224812