

『一度実施されたチャレンジ試験での成功的な結果に関わらず、再生工程の洗浄効率は十分なる管理方法でチェックされなければならない。それ故に、生産現場での効果的な分析による品質保証方法が構築されなくてはならない。例えば、適切なアプローチは、PET中に溶出に関係する異種の化合物を含む入荷原料及び/または再生原料（最終製品）をヘッドスペース・ガスクロマトグラフ法で分析し、最初の用途または誤用からの有機化合物を定量的に検出することができる。使用済PETボトルから現代の再生工程で製造された再生PETは、溶出する成分については新材料よりも有利であるということを経験が示している。いかなる場合でも、品質保証方法の分析結果に基づいて、再生製品がバージン原料と不都合なほど見分けが付く（差がつく）ということはないであろう。

ガイドラインⅢ 分析による品質保証

前述の品質保証の基準（回収コントロール、洗浄効率の試験、及び実際の使用条件に関する検討）に加えて、再生原料の生産では適切な分析による管理法を確立しなければならない。』

5 今後の見通し

本ガイドラインのまとめとしては、次のように総括されている。

- 『商品に関する法的規制は、機械的に再生されたPETプラスチックにも適用される。しかし、誤用の可能性と、原則として不均一な混入物を考慮し、品質保証の手法を追加しなくてはならない。
- ・機械的な再生工程への投入材料は、少なくとも食品グレードPETで99%が構成されるべきである。
- ・適用される再生工程は、最初の用途に由来する移行可能性物質をポリマー・マトリックスから除去できなければならない。
- ・必要とする洗浄効率は、最悪のシナリオによるモデル汚染物質（代理汚染物質）を利用した溶出試験と溶出アセスメントにより、少なくとも一回は個別に立証されなくてはならない。
- ・製造工程の管理のためには、適切なる分析による品質保証方法が不可欠である。過去数年の間に、消費済PET製飲料ボトルから不純物を除去する領域で必要とする技術上の進歩が達成された。最近のリサイクル工法の開発は、食品接触で再使用するための消費済品からの再生PETの洗浄と精製を益々容易にした。これと並行して、この技術的開発に連結して為された研究で、今ではPETボトルと充填された食品間の特定の不純物を十分な信頼性をもって査定できるような知識を大幅に増やすことができた。』

ドイツ連邦BGAは、使用済PETボトルの食品用途への使用に対処するために、このガイドラインを告示して、一般的な規制方針を示した。一方、欧州連合の再生プラスチックに関するEU指令（規則）の制定を図るタスクフォース⁶⁾においても、ドイツは中心的な役割を果たしているように見える。

欧州指令の草案では、4-2項で述べたドイツBGAの“ガイドラインⅢ 再生工程の品質管理”の条項が重視されて、欧州連合加盟国間で共通の規則として管理できるように、第3者による認証機関を設けて管理システムを構築する方向で検討されている。また、機械的な再生工程の延長線にある超洗浄法（スーパークリーン）のPETの評価もこのガイドラインが適用される。なお、ケミカルリサイクルについては、欧米では事業採算性に関して不安があり、その事業計画が中断しているので取り上げていないものと見られる。

6) 欧州連合のEC委員会傘下の“再生プラスチックの安全性に関する専門家、事業者代表からなるワークショップのメンバー”で構成されるタスクフォースで、欧州連合の再生プラスチックのガイドライン(ILSI)を発表した。また、欧州連合の包装リサイクルプロジェクトFAIR-CT 98-4318を推進し、さらに審議中のEU指令の原案作成にも関係している。*印は食品衛生の規制に関する専門家として、このタスクフォースの中核となっている。

(メンバー)

Prof. J. Gilbert (Chairman) *	Ministry of Agriculture Fisheries & Food	UK
Ir. M. Berci	ILSI Europe	B
Dr. L. Castle *	Ministry of Agriculture Fisheries & Food, Food Science Laboratory	UK
Dr. F. Chastellain	Nestle	CH
Dr. L. Contor	ILSI Europe	B
Ir. N. de Kruijf *	TNO Nutrition and Food Research Institute	NL
Dr. P. Dole	National Institute for Agronomical Research	F
Mr. V. Ducasse	Groupe Danone	F
Dr. A. Feigenbaum	National Institute for Agronomical Research	F
Dr. R. Franz *	Fraunhofer Institute	D
Mr. M. Holmes	Unilever	NL
Mrs. A. Lopetz de Sa	Coca Cola Greater Europe	E
Dr. V. Marron	Unilever	NL
Mr. D. Sgorbani	Unilever	NL
DR. E. Moser	European Manufactureres and Plastic Ass.	CH
Mr. S. Nichols	Wellman Inc.	USA
Mr. I. Renvoiz	European Commission, Directorate-General III	B
Dr. L. Rinzema	Dow Europe	CH
Dr. L. Rossi (observer) *	European Commission, Directorate-General III	B
Mr. D. Sgorbani	Unilever	NL

平成15年度厚生労働科学研究費補助金

食品安全確保研究事業

食品用器具・容器包装等の 安全性確保に関する研究

総括・分担研究報告書

平成16(2004)年4月

主任研究者 河村 葉子 国立医薬品食品衛生研究所
分担研究者 荻野 周三 東京都健康安全研究センター
分担研究者 田口 信夫 東京都健康安全研究センター
分担研究者 高野 忠夫 (財)化学技術戦略推進機構

リサイクル包装材の安全性確保に関する研究

主任研究者 河村 葉子 国立医薬品食品衛生研究所

研究要旨

容器包装リサイクル法により回収されたポリエチレンテレフタレート (PET) 製飲料ボトルは、粉碎、洗浄等の物理的再生処理が行われたあと、繊維や日用雑貨などの原料に用いられ、一部は PET シートとして、卵、野菜、果実等のパック、ケース、トレイなどに使用されている。一方、化学分解や固相重合による再生が試験的に行われており、さらに化学分解による再生処理工場が 2003 年より本格稼働を始めた。

そこで今年度は、我が国で流通している PET 再生品を中心に、それらの食品衛生上の問題点等を明らかにするために、残存する化学物質の調査を行った。再生品試料として、全国 50 ヶ所の物理的再生処理工場から供与を受けた再生フレーク 92 検体、試験的に製造された化学的再生品 2 検体及び固相重合再生品 3 検体、さらに物理的再生品を使用したシートについて試験を行った。また、化学物質の由来を明らかにするために新品ペレットや使用済みボトル等についても試験した。対象物質は、エタノール、アセトン、リモネン等の揮発性物質、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド及び PET オリゴマー類、並びに鉛、カドミウム、ゲルマニウム、アンチモン等の金属類であった。

その結果、固相重合及び化学的再生品は、いずれの化合物も新品ペレットとほぼ同等かそれ以下の含有量であった。一方、物理的再生品は、エタノールやリモネンなどの揮発性物質が検出されたが、食品衛生上特に問題となる化合物は検出されなかった。さらに、物理的再生品を用いて製造した PET シートからは揮発性物質はほとんど検出されず、製造工程で除去された。また、物理的再生品中のホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、オリゴマー類、金属類の含有量は新品ペレットまたはボトルと同程度であった。

このように、化学的再生品及び固相重合再生品はもちろん、物理的再生品においても、食品衛生上特に問題は見られなかった。しかし、平成 14 年度の報告書で述べたように、再生品においては予期できない誤用等により生じるおそれがある汚染についても留意する必要がある。そのため、そのような汚染も完全に除去できることが証明された再生法では、使用制限なしに新品と同様に使用することができるが、それが十分でない場合には新品樹脂による機能性バリアや、対象食品や使用温度の制限などの対策を講じ、その安全性を十分に確保する必要がある。

研究協力者

芳田誠一、大橋一郎、小林正行、東 貴夫、
米ノ井章男、堀口 誠、小杉昭和、山下裕二、
矢萩正義、越智明宏、中塚 一、山本幸司、
新美宏二：PET ボトルリサイクル推進

協議会

大西克己、内海正顕、葎口幸次、北川広信、
香山 博、山本悦夫、山田昇一郎、佐多永行
：PET トレイ協議会

佐藤 昇、仲井保樹、月出正之、徳和目睦男
：ポリオレフィン等衛生協議会

稲田修司、杉本 毅：(株)アイエス

佐藤和広：帝人ファイバー

久保直紀：中央化学(株)

歌島秀明、西江昌展：(株)エフピコ

辰濃 隆：食品衛生指定検査機関協会

小瀬達男：(財)化学技術戦略推進機構

六鹿元雄、大門由佳

：国立医薬品食品衛生研究所

A. 研究目的

家庭から排出されるごみのうち、容積比で約 60 %が容器包装廃棄物、その半分の約 30 %が食品及び飲料用容器包装であったことから、廃棄物の排出量を抑制するとともに、分別収集を行って再商品化することにより資源の有効利用を図る循環型社会の構築を目的として、1997 年 4 月に容器包装リサイクル法が施行された。この法律により、ガラスびん、スチール缶、アルミ缶、紙パックなどとともに、ポリエチレンテレフタレート(PET)製の飲料やしょう油ボトルが分別収集されることとなった。また、発泡ポリスチレン(PS)製トレイなども、同様の目的で自主回収されている。

回収された PET ボトル及び PS トレイは、選別、粉碎、洗浄等の物理的再生処理の後、

日用雑貨、繊維などで利用されているほか、食品分野においても、主に機能性バリアと呼ばれる新品レジンを食品との接触面としたトレイやパック等が製造され流通している。

一方、使用済みプラスチックを再生する方法として、前述の物理的再生処理のほか、プラスチックを化学的に分解して原料モノマーに戻し、再び重合してポリマーにする化学分解法、及び PET においては物理的再生処理後、アルカリ処理及び固相重合処理により不純物の除去と重合度の回復を行う超洗浄法がある。我が国では今年度から化学分解処理工場が本格的な稼働を始め、2004 年 4 月からはそれを用いた PET ボトルの製造が始まった。

再生プラスチックを食品用の器具・容器包装に使用するためには、その製品が食品に有害な影響を与えて人の健康に危害を及ぼすことがないという安全性を保証することが重要な課題となる。そこで、本研究では安全性を確保するための考え方、方策等についてこれまで検討を行ってきた。

平成 13 年度は、PET を中心にして欧米等におけるリサイクル包装材の使用状況、安全性確保のための承認システムやガイドライン、承認状況等の調査を行った。その結果、米国をはじめヨーロッパ、オーストラリア等では、再生プラスチックの食品への使用に際して各国で承認または法規制を行っていること、米国 FDA、ドイツ BfR(前 BgVV)などではそのためのガイダンスやガイドラインを設定していること、さらに米国ではガイダンスの改正を準備しており、また EU ではガイドライン制定に向けて審議が行われていることなどが明らかとなった。

そこで平成 14 年度は、再生プラスチック

を食品用途に使用するための、米国、ドイツ及び EU における安全性確保システム及びそれらのガイドラインを詳細に検討し、我が国における再生プラスチックの安全性確保のためのガイドラインとなるべき基本的な考え方をまとめた。

さらに今年度は、全国 50 ヶ所の再生処理工場より入手した PET の物理的再生フレークを中心に、化学分解による再生ペレット及び固相重合を試験的に行ったフレーク等について、その残存物質の試験を行った。対象とした化学物質はリモネン、エタノール、アセトン等の揮発性物質、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、PET オリゴマー類、及びカドミウム、鉛、アンチモン、ゲルマニウムなどの金属類である。

B. 研究方法

1. 試料

物理的再生処理による再生 PET フレーク（物理的再生品）：全国の物理的再生処理によるリサイクル工場 50 ヶ所より 2002 年 3 月及び 8 月（冬季及び夏季回収分の相当）に供与を受けた 58 検体及び 34 検体の合計 92 検体。

固相重合処理による再生 PET フレーク（固相重合再生品）：国内の物理的再生処理工場で物理的再生処理後、試験的にアルカリ処理及び固相重合を行ったもの 2 検体及び国内の超洗浄テストプラントより供与を受けたもの 1 検体の合計 3 検体。

化学分解法による再生 PET ペレット（化学的再生品）：国内の化学分解法による再生工場及びテストプラントより供与を受けたもの 2 検体。

新品 PET ペレット、新品ボトル：PET 樹脂の製造業者、輸入業者及び加工業者より供

与を受けたもの。

使用済みボトル：ミネラルウォーター、醤油、飲料、焼酎、茶、スポーツ飲料、炭酸飲料及び紅茶などを充填して市販されていたもの。内容物を除去し、水洗乾燥後試料とした。

PET シート：新品樹脂のみの単層構造 1 検体及び三層構造 3 検体、再生品のみの単層構造 2 検体及び三層構造 2 検体、中間層が再生品で表面が新品樹脂の三層構造 5 検体の合計 14 検体。

2. 揮発性物質

1) 試薬

揮発性物質標準品：エタノール、アセトン、酢酸エチル、2-メチル-1,3-ジオキソラン、ヘキサナール、エチルベンゼン、オクタナール、リモネン、ノナナール（以上純度 95.0 % 以上）、ペンタナール（純度 85.0 %）

揮発性物質標準溶液：メタノールに標準品 10 種類を溶解して全量 100 mL としたものを標準原液とした。さらにメタノールで 1/2、1/4、1/10、1/20 及び 1/100 に希釈し、揮発性物質標準溶液とした。

2) 装置

ヘッドスペースサンプラ：HP7694、Hewlett Packard 社製

ガスクロマトグラフィー／質量分析計（GC/MS）：HP6890 Series PLUS、HP5973 以上 Hewlett Packard 社製

3) ヘッドスペースサンプラ操作条件

加熱温度：オープン 125 °C、サンプルループ 130 °C、トランスファーライン 135 °C

加熱時間：45 分間、注入時間：0.5 分間

ヘッドスペース導入量：1 mL

4) GC/MS 測定条件

カラム：DB-VRX（長さ 30 m、内径 0.25 mm、膜厚 1.4 µm）J&W Scientific 社製

カラム温度：40 °C (4分)→20 °C/分 240 °C

注入口温度：250 °C

インレット温度：280 °C

キャリアガス：He、130 kPa (0.5分)→50 kPa

イオン化電圧：70 eV、イオン加速電圧：1.8 kV、測定モード：SCAN (m/z 20 ~ 400)

5) 検量線の作成

揮発性物質標準溶液またはメタノール 5 μ L をマイクロシリンジでとり、10 mL 容ヘッドスペース用バイアル瓶に入れて密封後、ヘッドスペースサンブラ/GC/MSで測定し、ピーク面積から検量線を作成した。

6) 試料の測定法

試料またはその細切したもの 1.0 g を精秤し、10 mL 容バイアル瓶に入れて密封後、ヘッドスペースサンブラ/GC/MS で測定し、検量線により定量した。

3. ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド及びPETオリゴマー

1) 試薬

2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) 塩酸塩 (HPLC 標識用)

ホルムアルデヒド-DNPH 及びアセトアルデヒド-DNPH 標準品

PETオリゴマー標準品

トリフルオロ酢酸(TFA)

水：市販の輸入ナチュラルミネラルウォーターでホルムアルデヒド及びアセトアルデヒド含有量の低いものを使用した。

2) 装置

高速液体クロマトグラフ (HPLC) : LC-10AD、SPD-10A、CTO-10A、SCL-10A、C-R7A plus 以上島津製作所製

3) HPLC 測定条件

カラム：TSKgel ODS-80Ts (4.6 mm i.d.×

250 mm) TOSOH 社製

カラム温度：50 °C、注入量：20 μ L

検出器：UV (360 nm 及び 254 nm)

移動相：アセトニトリル/水 (FA 及び AA は 55%、オリゴマーは 75%→95%まで 15 分間のグラジエント)

4) 試験溶液の調製法

試料 0.5 g を共栓付 50 mL 容遠心分離管に採り、DNPH/TFA 溶液 (1 mg/mL) を 2.5 mL 加えて一晩放置し、試料を溶解させた。その溶液にジクロロメタンを 10 mL 加え、さらに炭酸カリウム溶液 (0.2 g/mL) 約 12 mL を攪拌しながら徐々に加えて中和後、吸引ろ過した。ジクロロメタン層を採取し、残った水層をジクロロメタン 10 mL で再度抽出した。ジクロロメタン層を減圧下で濃縮乾固した後、アセトニトリル 2.5 mL に溶解して試験原液とした。試験原液 2 mL に水を加えて 5 mL に定容後、フィルターろ過をし、FA 及び AA 用試験溶液とした。また試験原液を 0.2 mL 採り、アセトニトリルで 20 mL に定容したものをオリゴマー用試験溶液とした。

4. 金属類

1) 試薬

鉛(Pb)、カドミウム(Cd)、ゲルマニウム(Ge)、アンチモン(Sb)、チタン(Ti)、リン(P)、ケイ素(Si)、鉄(Fe)標準液：1000 ppm; コバルト(Co)、アルミニウム(Al)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、カルシウム(Ca)標準液：100 ppm (和光純薬工業等)

金属標準溶液：各金属標準液 13 種類を適当量採取して混合したのち 8 % 硝酸で希釈して、各元素 5 ppm の金属標準原液とした。これを適宜希釈し金属標準溶液とした。

Milli-Q：Milli-Q SP (Millipore 社製) により精製した超純水

2) 装置

マイクロウェーブ加熱処理システム：
ETHO S900 マイルストーンゼネラル社製
誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP/MS)
：7500 Series Agilent 社製

3) 試料の測定法

テフロン製マイクロウェーブ用分解容器に試料 0.3g を採取し、硝酸 8 mL を加えて Table 1 の条件で灰化した。冷後 Milli-Q を加えて 30 mL とし、遠心分離(回転数 毎分 1000、10 分間)した。その上清 2.5 mL をとり、Milli-Q を加えて 10 mL としたものを試験溶液とし、ICP/MS により定量した。

Table 1 マイクロウェーブ灰化条件

ステップ	時間(分)	出力(W)
1	2	250
2	3	0
3	5	250
4	5	400
5	5	600
6	20	400
7	5	0

C. 研究結果及び考察

1. 揮発性物質

1) 測定法

物理的再生、固相重合及び化学分解法で処理された再生品中の揮発性物質をヘッドスペースサンプラー/GC/MS により測定した。また、揮発性物質の由来を明らかにするために、新品ペレット及び使用済みボトルについても測定した。さらに最終製品における残存を明らかにするために、各種PETシートについても測定した。

測定は、バイアル瓶に試料を入れ、ヘッドスペースサンプラーで加熱し、気相部分をGC/MS に導入することにより行った。測定対象とした揮発性物質は、物理的再生品から

検出されたエタノール、アセトン、酢酸エチル、2-メチル-1,3-ジオキソラン、ヘキサナール、エチルベンゼン、オクタナール、リモネン、ノナナール及びペンタナールの 10 種類であった。

なお、ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドは本法では定量性が不十分であったことから、次項においてHPLCにより測定した。

本法における定量限界は、エタノール 1.0 µg/g、リモネン及び2-メチル-1,3-ジオキソラン 0.2 µg/g、アセトン、酢酸エチル、エチルベンゼン、ペンタナール、ヘキサナール、オクタナール及びノナナール 0.1 µg/g であった。

2) 新品ペレット及び新品ボトル

石油から合成された新品ペレット7検体及び新品ボトル4検体について揮発性物質の含有量を測定した(Table 2)。新品ペレットからは、10種類の揮発性物質はいずれも検出されなかった。また、新品ボトルからは2-メチル-1,3-ジオキソランが一部からわずかに検出されたが、それ以外の化合物は検出されなかった。

2-メチル-1,3-ジオキソランは、PETに残存する原料物質のエチレングリコールとPETの熱分解により生成した酢酸が、加熱時に反応して生成することが知られている。ヘッドスペースサンプラの加熱温度に対する挙動から、ボトル成形時だけではなく、ヘッドスペース測定時においても生成すると推定され、この化合物の測定値は実際の含有量より高いことが考えられる。

3) 使用済みボトル

PET再生処理の原料となる使用済みボトルの残存物を明らかにするために、ミネラルウォーター、清涼飲料、しょう油、みりん、焼酎が充填されていたボトルの揮発性物質を測

Table 2 新品ペレット及び新品ボトルにおける揮発性物質含有量

試料 (試料数)	揮発性物質含有量 (µg/g)									
	ethanol	Acetone	ethyl acetate	2M13D	pentanal	hexanal	ethylbenzene	octanal	limonene	nonanal
ペレット 検出頻度(%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(7) 最小値	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
最大値	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均値	<1.0	<0.1	<0.1	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.2	<0.1
ボトル 検出頻度(%)	0	0	0	25	0	0	0	0	0	0
(4) 最小値	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
最大値	ND	ND	ND	0.21	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均値	<1.0	<0.1	<0.1	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.2	<0.1
定量限界	1.0	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1

2M13D : 2-methyl-1,3-dioxolane

Table 3 使用済みボトルにおける揮発性物質含有量

試料	内容物	揮発性物質含有量 (µg/g)									
		ethanol	acetone	ethyl acetate	2M13D	pentanal	hexanal	ethylbenzene	octanal	limonene	nonanal
ボトル1	ウォーター	ND	ND	ND	0.25	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ボトル2	ウォーター	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ボトル3	ウォーター	ND	ND	ND	0.25	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ボトル4	ウォーター	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ボトル5	しょうゆ	55	ND	0.68	ND	ND	0.16	ND	0.12	ND	0.38
ボトル6	みりん	31	ND	4.80	ND	ND	0.14	ND	0.12	ND	0.60
ボトル7	焼酎	214.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.14
ボトル8	日本茶	ND	ND	0.28	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10
ボトル9	スポーツ飲料	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.30	5.4	0.12
ボトル10	スポーツ飲料	ND	ND	0.15	ND	ND	ND	ND	ND	1.8	ND
ボトル11	スポーツ飲料	ND	ND	0.50	ND	ND	ND	ND	ND	8.0	ND
ボトル12	炭酸飲料	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3.0	ND
ボトル13	炭酸飲料	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	9.3	0.14
ボトル14	紅茶ミルク	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ボトル15	紅茶レモン	ND	ND	0.34	ND	ND	ND	ND	ND	6.4	0.14
ボトル16	紅茶レモン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2.0	ND
ボトル17	紅茶レモン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.6	ND
ボトル18	オレンジ果汁	ND	ND	0.16	ND	ND	ND	ND	ND	6.1	0.10
ボトル19	オレンジ果汁	ND	ND	0.36	ND	ND	ND	ND	0.16	17.7	0.20
ボトル20	オレンジ果汁	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	8.8	ND
平均値		15.0	<0.1	0.37	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	3.5	0.10
標準偏差		48.9	—	1.06	—	—	—	—	—	4.7	0.15
定量限界		1.0	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1

2M13D : 2-methyl-1,3-dioxolane

定した (Table 3)。

ミネラルウォーターのボトルでは、新品ボトルと同様に、2-メチル-1,3-ジオキソランがわずかに検出されたのみで、他の化合物は検出されなかった。

その他の飲料等が充填されていたボトルでは、多くの揮発性物質が検出された。そのうち最も残存量が高かったのはエタノールで、焼酎のボトルが 214 $\mu\text{g/g}$ と最も高く、醤油及びみりんのボトルにもやや高濃度に検出された。また飲料自体を測定すると、使用済みボトルからは検出されなかったスポーツ飲料、炭酸飲料、オレンジ果汁等からも検出された。

次に高いのはリモネンで、オレンジ果汁、炭酸飲料、スポーツ飲料、レモンティなど多くの清涼飲料ボトルから 1.6 ~ 17.7 $\mu\text{g/g}$ 検出された。リモネンは、もともと柑橘類等の精油成分であり、また着香料として清涼飲料には広範囲に添加されている。

酢酸エチルはみりんのボトルで 4.8 $\mu\text{g/g}$ とやや高く、醤油、スポーツ飲料、オレンジ果汁などのボトルからも検出された。これらの飲料に酢酸エチルそのものが含有されているのか、食品成分が保存時または測定時に分解して生成したのかは確認できなかった。

ノナナールは、みりん、醤油から検出されたほか、様々な清涼飲料ボトルからも微量ではあるが検出された。同じケトン類の類縁化合物であるオクタナール及びヘキサナールも、主にノナナールの含有量の高い試料から検出された。また、ペンタナールについては、いずれの試料も定量限界以下であったが、ヘキサナールと同様の試料で痕跡が認められた。また、飲料自体からもこれらのケトン類が検出された。

アセトン及びエチルベンゼンはいずれの使用済みボトルにおいても定量限界以下であっ

た。

4) 物理的再生品

全国 50 ヶ所の物理的再生処理工場より入手した再生フレーク、冬季分 58 検体及び夏季分 34 検体の合計 92 検体について、揮発性物質の含有量を測定し (Table 4)、その主な化合物の分布図を Fig. 1 に示した。

物理的再生品に残存する揮発性物質のうち、最も高い含有量を示したのは使用済みボトルと同様にエタノールであり、平均 7.8 $\mu\text{g/g}$ 、最高では 43.6 $\mu\text{g/g}$ であった。これらはボトルに充填されていた酒、醤油、みりんや各種清涼飲料等に由来すると考えられた。

次に含有量が高かったのはリモネンで、冬季、夏季ともにすべての再生品から検出された。含有量は平均 0.9 $\mu\text{g/g}$ 、最高 2.5 $\mu\text{g/g}$ であった。リモネンは炭酸飲料やスポーツ飲料をはじめ様々な清涼飲料ボトルから検出されることから、これらの清涼飲料に由来することが明かである。欧米では再生品の残存物質の指標の一つとしている。

一方、アセトンは再生品からは 57 % と高頻度に検出されたが、含有量は平均 0.1 $\mu\text{g/g}$ と微量であった。新品ペレットや使用済みボトルからは検出されなかったが、飲料自体を測定すると、スポーツ飲料、レモンティ、オレンジ果汁などから検出された。また、下記の 6) で原料ボトルのランクの影響が大きく見られたことから、ボトルに残存した食品の分解等により生成する可能性も示唆された。

酢酸エチルは約 1/3 の試料から検出されたが、平均値は 0.1 $\mu\text{g/g}$ 以下と微量であった。この化合物はみりん、醤油をはじめスポーツドリンクなどの使用済みボトルから検出されており、食品成分またはその分解物に由来すると推定された。

ヘキサナール、オクタナール及びノナナール

ルなどのケトン類は、再生品の 1/3 ~ 1/5 から検出された。また、一部からペンタナールも検出された。これらの化合物は、みりん、醤油、焼酎のほかいくつかの清涼飲料の使用済みボトルからも検出されており、充填されていた食品に由来すると推定された。

2-メチル-1,3-ジオキソランも試料の 97 % から平均 0.3 mg/g と高頻度に検出された。この化合物は、2) で述べたように食品由来ではなく PET 樹脂由来であり、原料モノマーのエチレングリコールと PET 樹脂分解物の酢酸が加熱時に反応して生成する。このことから測定値の一部は、ヘッドスペース測定時の加熱により生成したものと考えられる。

また、回収時期による揮発性物質の残存量や検出頻度を比較してみると、リモネンや 2-メチル-1,3-ジオキソランでは冬季と夏季に差はみられなかったが、エタノール、アセトン、酢酸エチルなどその他の化合物では、冬季の方が高頻度に検出された。この理由として、冬季の方が再生工程で用いる洗浄水の温度が低いため、洗浄力が若干低いのではないかと推定された。

一方、今回測定した GC/MS のクロマトグラム上において、上記以外の化合物で食品衛生上問題と考えられる化合物は検出されなかった。

5) 固相重合再生品及び化学的再生品

固相重合再生品として、物理的再生のあと試験的に固相重合を行った試料 2 検体、及び超洗浄の試験プラントから供与を受けたもの 1 検体、また化学的再生品として我が国の化学分解法による再生工場及びテストプラントで処理されたもの各 1 検体について、揮発性物質の含有量を測定した (Table 5)。

その結果、すべての試料においていずれの化合物も検出されなかったことから、揮発性

物質に関しては新品ペレットとほぼ同等と判断された。

6) 物理的再生処理における原料ボトルのランク及び処理方法の影響

同一工場において試験的に原料ボトルのランクや処理方法を変化させた 6 種類の試料を比較するとともに、今回測定した物理的再生品 92 検体の揮発性物質含有量を原料の処理方法に従い分類し比較した。

① 原料ボトルのランクの比較

日本容器包装リサイクル協会が認定する原料ボトルペールのランクのうち、ボトルが水洗いされ内容物がほとんど残っていないランク A と中身が残っているものも含まれボトルが少し汚れているランク B について、水洗浄後に残存する揮発性物質量を比較した。

Fig. 2 に示すように、リモネンや 2-メチル-1,3-ジオキソランの含有量ではランク A の方がランク B よりも 20 % 程度低く、エタノール、アセトン、酢酸エチルでは約 1/3 と大幅に低かった。また、ランク B を温水洗浄したものと比較しても、ランク A の水洗いの方が低いか同程度であった。

このように原料ランクのレベルは、水洗浄か温水洗浄かといった処理工程の差異以上に再生品中の揮発性物質残存量に大きな影響を与えていた。

原料ランクの影響が特に大きく表れたエタノール、アセトン、酢酸エチルは、ボトルの内容物である食品もしくはその分解物由来であり、使用后すぐに洗浄されれば容易に除去されるが、残渣が残って樹脂に吸着されると、除去されにくくなるものと推定された。

② 洗浄方法の比較

同一工場における水洗浄、温水洗浄、アルカリ洗浄及び固相重合の影響を Fig. 2 に、物理的再生品冬季分 58 検体の洗浄方法による

Table 4 物理的再生品における揮発性物質含有量

試料		揮発性物質含有量 (µg/g)									
(試料数)		ethanol	acetone	ethyl acetate	2M13D	pentanal	hexanal	ethylbenzene	octanal	limonene	nonanal
冬季 (58)	検出頻度	98	79	50	98	5	40	0	31	100	52
	最小値	ND	ND	ND	0.20	ND	ND	ND	ND	0.3	ND
	最大値	43.6	0.60	0.31	0.46	0.18	0.69	ND	0.22	2.0	0.39
	平均値	8.4	0.20	<0.1	0.27	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.9	<0.1
	標準偏差	7.1	0.11	—	0.09	—	—	—	—	0.4	—
夏季 (34)	検出頻度	100	18	6	94	0	9	0	3	100	6
	最小値	2.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.2	ND
	最大値	17.4	0.15	0.11	0.38	ND	0.11	ND	0.15	2.5	0.12
	平均値	6.7	<0.1	<0.1	0.26	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.9	<0.1
	標準偏差	4.1	—	—	0.09	—	—	—	—	0.4	—
全体 (92)	検出頻度	99	57	34	97	3	28	0	21	100	35
	最小値	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.2	ND
	最大値	43.6	0.60	0.31	0.46	0.18	0.69	ND	0.22	2.5	0.39
	平均値	7.8	0.14	<0.1	0.27	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.9	<0.1
	標準偏差	6.2	0.12	—	0.09	—	—	—	—	0.4	—
定量限界		1.0	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1

2M13D: 2-methyl-1,3-dioxolane、検出頻度 (%)

Table 5 固相重合及び化学的再生品における揮発性物質含有量

試料		揮発性物質含有量 (µg/g)									
		ethanol	acetone	ethyl acetate	2M13D	pentanal	hexanal	ethylbenzene	octanal	limonene	nonanal
固相重合 1		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
固相重合 2		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
固相重合 3		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
化学的再生 1		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
化学的再生 2		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
定量限界		1.0	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1

2M13D: 2-methyl-1,3-dioxolane

Table 6 シートにおける揮発性物質含有量

試料		揮発性物質 (µg/g)									
層構成		ethanol	acetone	ethyl acetate	2M13D	pentanal	hexanal	ethylbenzene	octanal	limonene	nonanal
シート 1	V	ND	ND	ND	0.21	ND	ND	ND	ND	ND	ND
シート 2	V/V/V	ND	ND	ND	0.32	ND	ND	ND	ND	ND	ND
シート 3	V/V/V	ND	ND	ND	0.25	ND	ND	ND	ND	ND	ND
シート 4	V/V/V	ND	ND	ND	0.43	ND	ND	ND	ND	ND	ND
シート 5	R	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
シート 6	R	ND	ND	ND	0.25	ND	ND	ND	ND	ND	ND
シート 7	R/R/R	ND	ND	ND	0.21	ND	ND	ND	ND	ND	ND
シート 8	R/R/R	ND	ND	ND	0.32	ND	ND	ND	ND	ND	ND
シート 9	R	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
シート 10	V/R/V	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
シート 11	V/R/V	ND	ND	ND	0.21	ND	ND	ND	ND	ND	ND
シート 12	V/R/V	ND	ND	ND	0.25	ND	ND	ND	ND	ND	ND
シート 13	V/R/V	ND	ND	ND	0.25	ND	ND	ND	ND	ND	ND
シート 14	V/R/V	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
定量限界		1.0	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1

2M13D: 2-methyl-1,3-dioxolane

V: 新品, R: 再生品

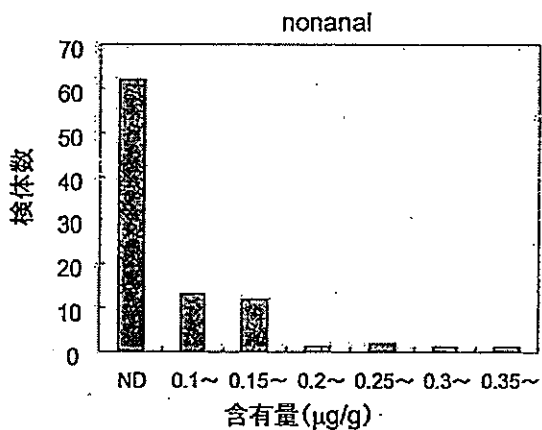
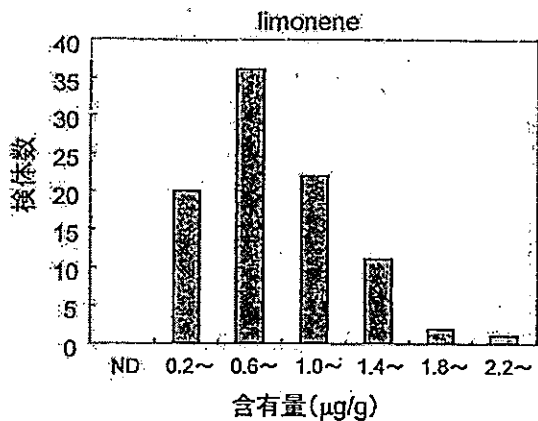
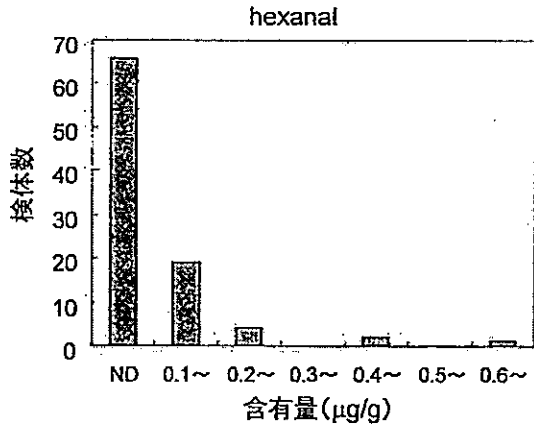
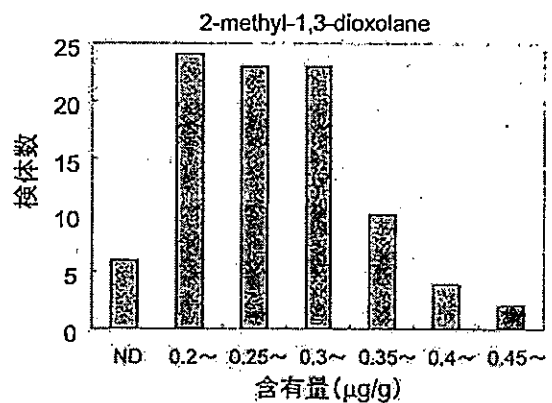
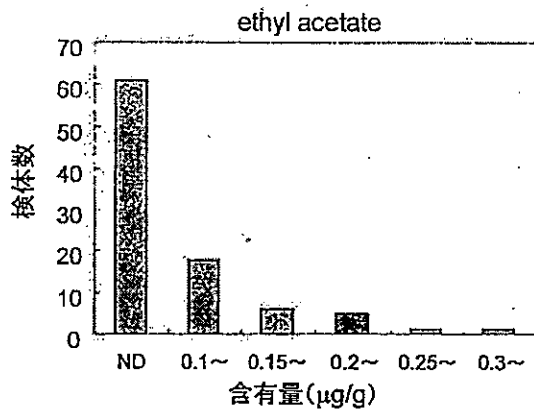
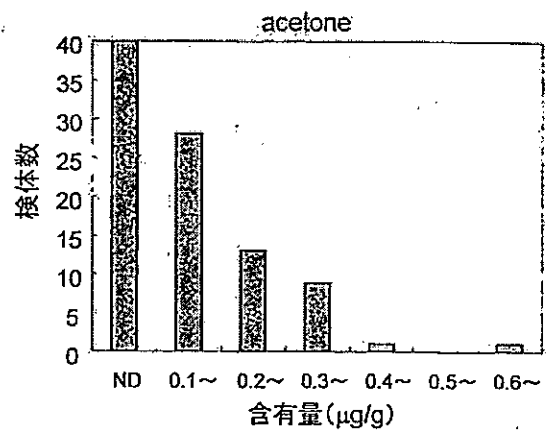
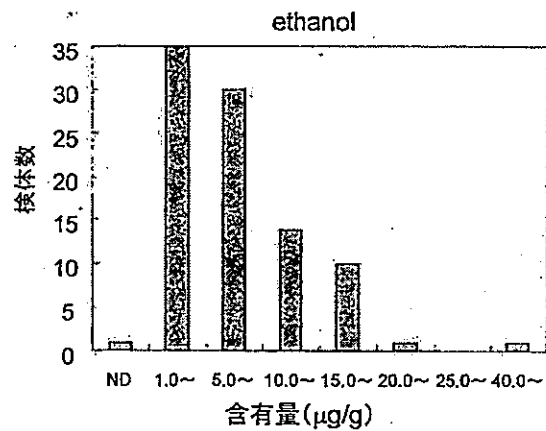


Fig.1 物理的再生品における揮発性物質含有量分布図

含有量分布を Fig. 3 に示した。

Fig. 2 に示すように、同じランク B の原料を使用した水洗浄 1 と比較すると温水洗浄でアセトン、リモネンでは 2 割程度残存量が低下し、エタノールでは約 1/3 と大幅に減少した。しかし、酢酸エチルや 2-メチル-1,3-ジオキソランでは差はみられなかった。

また、アルカリ処理については、同じ原料ランク A の水洗浄 2 と比較して、リモネンでは含有量の有意な減少がみられたが、エタノール、アセトン、酢酸エチルではかえって増加した。

Fig. 3 に示すように、物理的再生品試料を再生処理方法により分類すると、工場毎に水量、洗浄時間、洗浄回数などに差があるためばらつきが大きく、同一工場における比較のような大きな差はみられなかった。それでも、温水洗浄によりリモネンやエタノールの残存量は低下傾向を示し、水洗浄よりも洗浄効果が高いことが示された。しかし、その効果は他の化合物では必ずしも顕著ではなかった。

また、アルカリ処理ではリモネンは明らかに減少し、2-メチル-1,3-ジオキソランでもやや減少傾向がみられた。また、Fig. 2 で増加が見られたアセトンは減少がみられたが、エタノールではやはり増加の傾向がみられた。

このようにアルカリ洗浄はリモネン等の除去には効果的であるが、エタノールではかえって増加傾向がみられた。このことは、アルカリにより残存した食品成分が分解し、エタノールが新たに生成した可能性を示唆している。ただし、アルカリ洗浄の本来の目的は、水洗浄では除去しにくい脂肪分やタンパク質等を除去することであり、エタノール等の増加は、分子量の大きい化合物が分解されたためと考えられる。また、分子量の大きい化合物については今回検討しておらず、揮発性物

質の増加だけでアルカリ洗浄の有用性を議論することはできない。

ヨーロッパやオーストラリアで実用化されている超洗浄処理の中心技術である固相重合処理については、Fig. 2 に示すようにすべての揮発性物質が 3 時間で消失した。高温真空下で長時間処理するため、樹脂中の揮発性物質は容易に揮散すると考えられ、揮発性物質に対して極めて有効な処理方法であることが確認された。

7) PET シート

物理的再生品を用いた製品のうち、現在食品用途で実用化されているのは、PET シートを成形したパック、トレイ、ケースなどのみである。そこで、新品ペレットや再生品ペレットを用いた各種 PET シートについて、揮発性物質の含有量を測定した (Table 6)。

その結果、新品樹脂のみのシートや表面が新品で中間層が再生品のシートだけでなく、再生品のみのシートにおいても、2-メチル-1,3-ジオキソランを除き、いずれの揮発性物質も検出されなかった。また、唯一検出された 2-メチル-1,3-ジオキソランも、新品と再生品で含有量に差は見られなかった。物理的再生品に残存していた揮発性物質はシート成形工程の加熱と脱気により揮散したものと推定された。

以上のことから、揮発性物質に関しては原料が新品か再生品かで成形されるシートに差異が認められないことが示された。

8) まとめ

揮発性物質を指標とすると、化学的再生品や固相重合再生品ではいずれの化合物も検出されず、新品ペレットとほぼ同等と考えられた。一方、物理的再生品からはリモネン、エタノールなどの揮発性物質が若干検出されたが、いずれも食品由来であり、またそれ以外

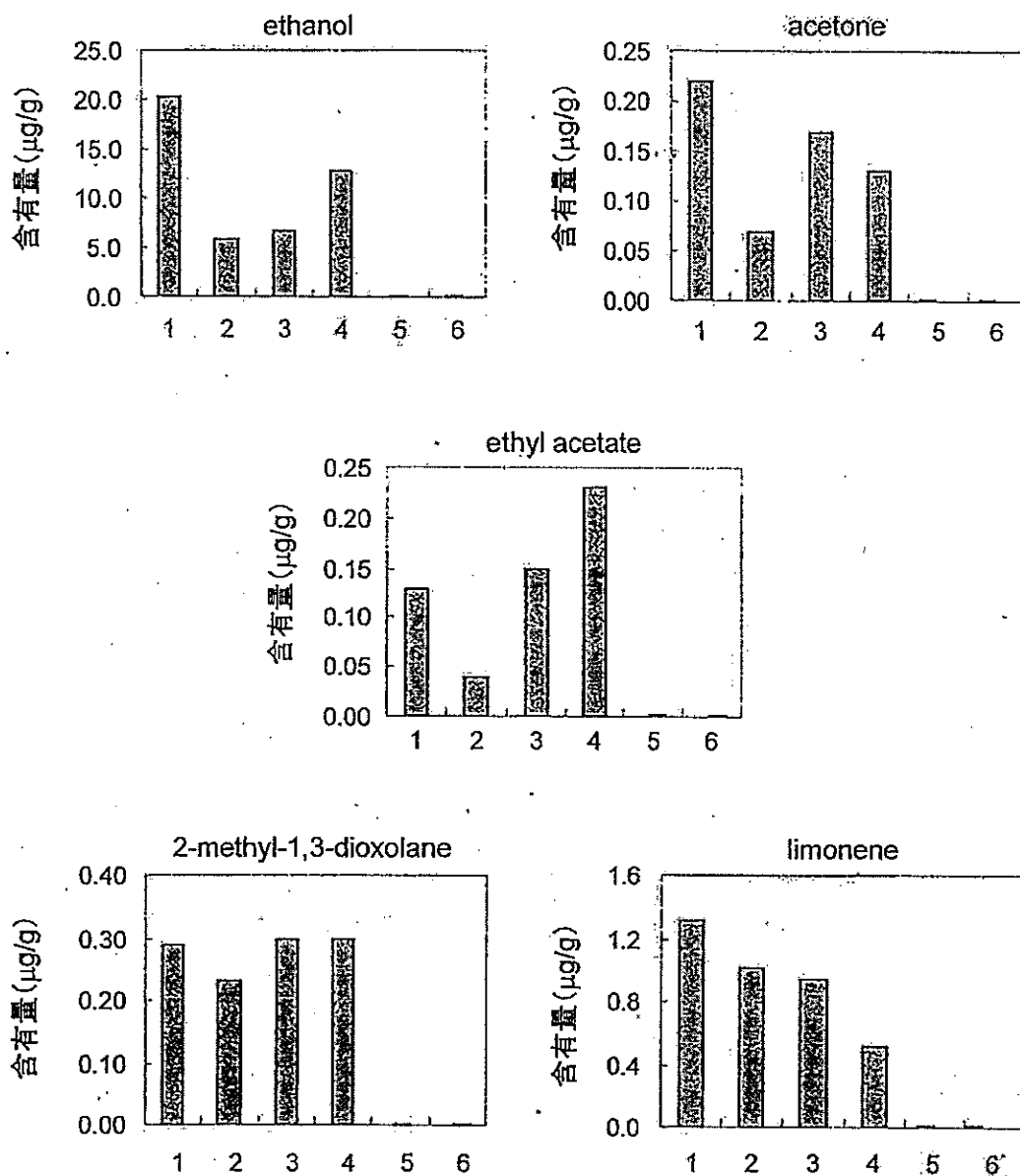


Fig.2 同一工場における原料ボトルベールの品質ランクと処理方法の異なる再生品の比較
処理方法

1: 水処理(ランクB)、2: 水洗浄(A)、3: 水洗浄後温水処理(B)、4: 水洗浄後アルカリ処理(A)、
5: 水洗浄後3時間の固相重合(A)、6: 水洗浄後15時間の固相重合(A)

原料ベールの品質ランク

(A)キャップなし、水洗いしてある、中身の残りが少ない、ボトルにつやがある
(B)キャップほとんどなし、中身が残ったものもあり、ボトルが少し汚れている

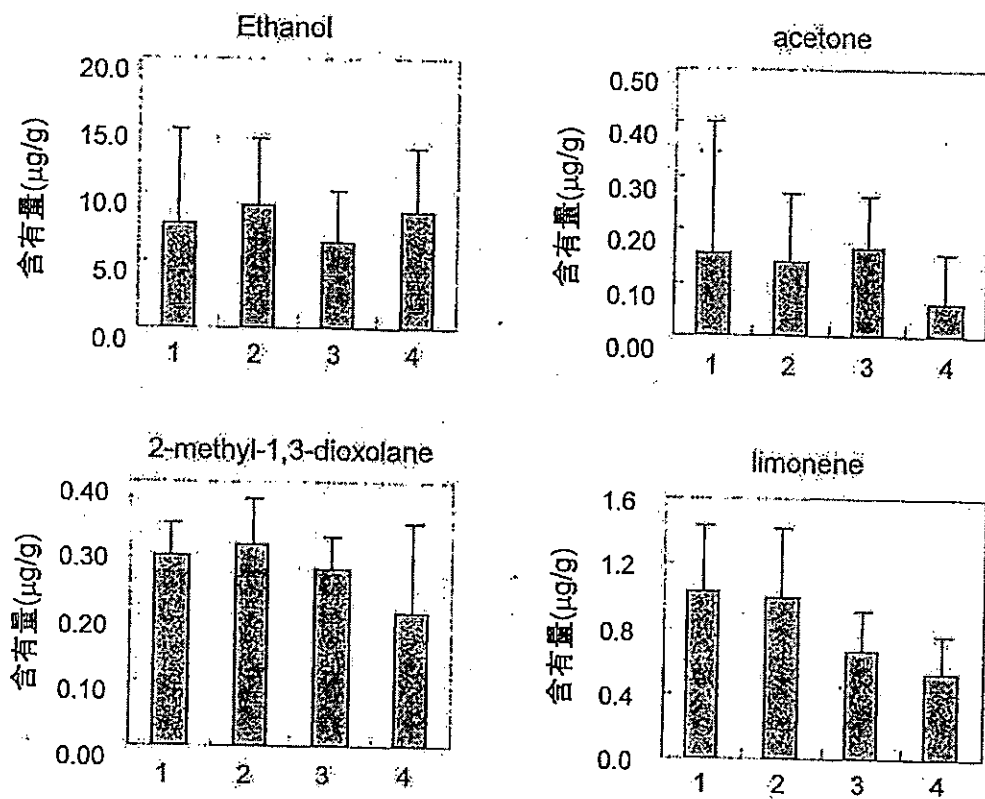


Fig.3 物理的再生品の揮発性物質含有量と処理方法の比較
 処理方法 1: 水洗浄のみ、2: 水洗浄+物理洗浄、3: 水洗浄+温水洗浄、
 4: 水洗浄+アルカリ処理

の食品衛生上問題となる物質は検出されなかった。

さらに、物理的再生品を用いて成形したシートにおいては、シート成形工程における加熱と脱気により揮発性物質が除去され、新品との差異は見られなかった。

2. ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド 及びPETオリゴマー

1) 測定法

ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドは、揮発性物質の分析に用いたヘッドスペースサンプラー/GC/MS法では熱分解を生じるため定量性に問題があった。そこで既報¹⁾に従い、室温でジニトロフェニルヒドラジンにより誘導体化したのち、高速液体クロマトグラフィーで定量した。また同時にPET重合時の副生成物であるPETトリマー及び総オリゴマー(3量体~8量体)の含有量も測定した。

定量限界は、ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドが0.5 µg/g、トリマー及び総オリゴマーが0.1 mg/gであった。

2) 新品ペレット及び使用済みボトル

新品ペレット 10 検体及び使用済みボトル 13 検体の測定結果を Table 7 及び Table 8 に示した。

ホルムアルデヒドは、新品ペレットではすべて定量限界以下であったが、使用済みボトルでは平均 1.3 µg/g であった。またアセトアルデヒドは、新品ペレットでは平均 7.4 µg/g、使用済みボトルでは平均 10.6 µg/g であった。ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドはPETの熱分解により生成することから、樹脂の重合工程で生成し、さらにボトル成形時の加熱により増加したものと考えられた。ホルムアルデヒドやアセトアルデヒドは発酵食品や柑橘系飲料などに天然に含有されること

が知られているが、それらの食品に由来すると思われる顕著な増加はみられなかった。

一方、オリゴマーは、トリマー量、総オリゴマー量ともに、新品ペレットと使用済みのミネラルウォーターボトル、その他のボトルでほとんど差がみられなかった。すなわち、これらの化合物は重合時に生成したものであり、ボトル成形時や食品由来の増加はないことが確認された。

3) 物理的再生品

全国 50 ヶ所の物理的再生処理工場より入手した再生フレーク、冬季分 58 検体及び夏季分 34 検体の合計 92 検体について、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド及びオリゴマーの含有量を測定した (Table 9)。

全体の平均値は、ホルムアルデヒド 2.2 µg/g、アセトアルデヒド 13.1 µg/g、トリマー 4.5 mg/g、総オリゴマー 6.7 mg/g であり、使用済みボトルよりやや高いか同程度であった。また、試料によるばらつきも、季節による変動もあまり大きくなかった。

これらの化合物はPET樹脂に由来して生成し、樹脂内部に存在するため、水等による表面の洗浄では除去されにくく、物理的再生工程ではほとんど減少していない。しかし、これらの含有量は新品とも大差なく、食品衛生上問題があるとは思われなかった。

4) 固相重合再生品及び化学的再生品

固相重合再生品及び化学的再生品は、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、オリゴマー類のいずれも、物理的再生品よりも低く、新品ペレットとほぼ同程度かやや低かった。

固相重合処理を行った試料 1 及び 2 を比較してみると、いずれの化合物も処理時間が長い試料 2 の方が残存量の減少が大きかった。固相重合では高温で脱気を行うことから、その間に物理的処理では除去が困難な樹脂内部

Table 7 新品ペレットにおけるFA、AA及びオリゴマー含有量

試料		FA ($\mu\text{g/g}$)	AA ($\mu\text{g/g}$)	トリマー (mg/g)	総オリゴマー (mg/g)
ペレット	検出頻度(%)	0	100	100	100
(10)	最小値	ND	3.5	3.0	5.3
	最大値	ND	12.4	5.1	7.2
	平均値	<0.5	7.4	4.4	6.0
	標準偏差	—	2.5	0.6	0.9
定量限界		0.5	0.5	0.1	0.1

Table 8 使用済みボトルにおけるFA、AA及びオリゴマー含有量

試料	内容物	FA ($\mu\text{g/g}$)	AA ($\mu\text{g/g}$)	トリマー (mg/g)	総オリゴマー (mg/g)
ボトル1	ウォーター	0.8	12.5	3.9	6.3
ボトル2	ウォーター	1.6	8.4	4.1	5.7
ボトル3	ウォーター	1.6	15.5	4.3	6.2
ボトル4	ウォーター	2.7	16.9	3.3	5.0
ボトル5	ウォーター	1.2	12.0	4.7	6.9
ボトル6	ウォーター	1.1	7.0	3.2	4.9
ボトル7	ウォーター	ND	8.9	4.3	6.4
ボトル8	醤油	0.5	7.8	4.9	7.5
ボトル9	みりん	0.8	9.7	5.0	7.2
ボトル10	焼酎	1.7	13.5	3.7	5.6
ボトル11	スポーツ飲料	1.4	13.6	4.1	6.5
ボトル12	紅茶レモン	2.0	10.4	3.5	5.1
ボトル13	オレンジ果汁	1.3	13.1	3.9	6.4
平均値		1.3	11.5	4.1	6.1
標準偏差		0.7	3.1	0.6	0.8
定量限界		0.5	0.5	0.1	0.1

Table 9 物理的再生品におけるFA、AA及びオリゴマー含有量

試料		FA ($\mu\text{g/g}$)	AA ($\mu\text{g/g}$)	トリマー (mg/g)	総オリゴマー (mg/g)
冬季 (58)	検出頻度(%)	100	100	100	100
	最小値	1.1	7.0	3.4	5.3
	最大値	4.4	25.2	5.3	8.0
	平均値	2.2	14.2	4.4	6.6
	標準偏差	0.6	2.9	0.5	0.8
夏季 (34)	検出頻度(%)	100	100	100	100
	最小値	0.5	6.5	3.4	4.8
	最大値	2.9	18.2	5.7	9.3
	平均値	2.1	11.2	4.6	6.8
	標準偏差	0.4	2.4	0.6	1.0
全体 (92)	検出頻度(%)	100	100	100	100
	最小値	0.5	6.5	3.4	4.8
	最大値	4.4	25.2	5.7	9.3
	平均値	2.2	13.1	4.5	6.7
	標準偏差	0.5	3.1	0.5	0.9
定量限界		0.5	0.5	0.1	0.1

Table 10 固相重合及び化学的再生品におけるFA、AA及びオリゴマー含有量

試料	FA ($\mu\text{g/g}$)	AA ($\mu\text{g/g}$)	トリマー (mg/g)	総オリゴマー (mg/g)
固相重合1	0.5	7.8	3.7	5.4
固相重合2	ND	6.2	3.1	4.4
固相重合3	0.5	6.4	3.7	5.1
化学的再生1	0.5	5.2	3.1	4.2
化学的再生2	3.0	1.4	1.4	2.2
定量限界	0.5	0.5	0.1	0.1

Table 11 PET シートにおける FA、AA 及びオリゴマー含有量

試料	層構成	シートの厚み	FA	AA	トリマー	総オリゴマー
		(mm)	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g}$)	(mg/g)	(mg/g)
シート1	V	0.20	ND	15.1	4.1	6.0
シート2	V/V/V	0.30	1.1	17.2	4.1	5.7
シート3	V/V/V	0.33	ND	27.7	4.6	7.2
シート4	V/V/V	0.35	0.8	31.5	4.6	8.5
シート5	R	0.25	0.7	15.3	4.4	8.5
シート6	R	0.15	0.6	11.1	4.3	7.7
シート7	R/R/R	0.22	ND	25.1	4.2	7.8
シート8	R/R/R	0.23	ND	42.5	4.8	9.4
シート9	R	0.50	ND	19.9	4.1	7.1
シート10	V/R/V	0.40	0.7	29.8	4.6	8.2
シート11	V/R/V	0.35	ND	27.9	4.4	8.3
シート12	V/R/V	0.18	ND	28.4	4.5	7.9
シート13	V/R/V	0.45	ND	39.8	4.5	8.3
シート14	V/R/V	0.50	ND	13.7	4.3	7.4
定量限界			0.5	0.5	0.1	0.1

V: 新品、R: 再生品

に存在する化学物質も揮散して含有量が低下することが確認された。

一方、化学分解法では原料物質に戻した時点で精製されこれらの化合物はすべて除去されるが、その後の重合工程で新品と同様に新たに生成すると考えられる。化学的再生品²は、化学分解はテストプラントで行ったが、重合工程は試験室で行った。そのため、重合時の脱気が十分ではなく、ホルムアルデヒドがやや多く残存したと考えられる。一方、アセトアルデヒドやオリゴマー類の含有量は新品ペレットと比較しても極めて低かったが、これは重合時の出発物質の違いによると推測された。

5) PET シート

物理的再生品及び新品樹脂を用いた PET シートについて、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド及びオリゴマー類の含有量の測定を行った (Table 11)。

その結果、新品樹脂のみや表面が新品で中間層が再生品のシートだけでなく、再生品のみのシートにおいても、ホルムアルデヒドの含有量はその多くで定量限界以下であった。すなわち、物理的再生品に残存していたホルムアルデヒドは、シート成形時の加熱と脱気により揮散し消失したものと推定された。

また、オリゴマー類はシート成形による含有量の変化はみられず、新品ペレットと同程度であった。

一方、アセトアルデヒドの含有量は物理的再生品と比較しても高く、シート成形時に PET の熱分解により新たに生成したものと推定された。ただし、含有量は原料が新品でも再生品でも大きな差異はみられず、再生品で特に問題があるとは考えられなかった。

6) まとめ

ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド及びオリ

ゴマーの残存量は、物理的再生品では使用済みボトルと同程度、固相重合や化学的再生品では新品ペレットと同程度かやや低かった。また、PET シートでは原料が新品でも再生品でも差異はみられず、ホルムアルデヒド含有量はほぼ定量限界以下と低下したが、アセトアルデヒド含有量は増加がみられた。

3. 金属類

1) 測定法

物理的、化学的及び固相重合による再生品、さらに新品ペレット及び使用済みボトル、及び新品及び再生品を原料とした PET シートについて、各種金属の含有量を測定した。

対象とした金属は、PET 樹脂製造時の触媒または添加剤に由来する可能性のあるゲルマニウム、アンチモン、リンなど、充填された食品に由来する可能性のあるナトリウム、カリウム、カルシウム、再生工程等において汚染の可能性のある鉛、カドミウム、鉄など 23 種類を選択し、各種試料におけるそれらの測定結果をもとに 13 種類を定量した。

試験方法は、試料をマイクロウェーブにより湿式灰化したのち、ICP/MS を用いて定量した。定量限界は、鉛、カドミウム及びコバルトが 1 µg/g、ゲルマニウム、アンチモン及びチタンが 2 µg/g、アルミニウム及びナトリウムが 4 µg/g、リン及び鉄が 20 µg/g、ケイ素、カリウム及びカルシウムが 40 µg/g であった。

2) 新品ペレット

PET 樹脂そのものに由来する金属類を明らかにするために、新品の PET ペレット 10 検体について測定した (Table 12)。

ペレット 1、4、7、8 及び 10 からは、アンチモン及びコバルト、ペレット 9 からはアンチモン、チタン及びケイ素、一方、ペレット

2、3 及び 5 からはゲルマニウムとリン、ペレット 6 からはゲルマニウムのみが検出された。それぞれアンチモン触媒またはゲルマニウム触媒により重合された樹脂と判断された。また、同時に検出された金属類も製造時に添加された触媒や添加剤に由来すると考えられた。

2) 使用済みボトル

ボトル成形時またはボトルに充填されていた食品に由来する金属類を明らかにするために、飲料が充填されていたボトルについて測定した (Table 13)。

ボトル 3、10、11、12、14、17 及び 18 ではゲルマニウムが 47.9 ~ 82.4 µg、それ以外のボトルではアンチモンが 178 ~ 264 µg/g 検出された。前者はゲルマニウムを触媒として重合された PET であり、すべての検体で同時にリンが検出された。一方、後者はアンチモンを触媒として重合された PET であり、11 検体中 8 検体からコバルトが検出された。これらは新品ペレットの結果とよく合致しており、製造時の触媒または添加剤に由来すると考えられた。

また、アンチモンを触媒とする 3 試料から検出されたリン及び 1 試料から検出されたケイ素についても、樹脂の添加剤に由来する可能性が高い。一方、3 試料から検出されたアルミニウムについては、樹脂の触媒由来か、食品由来か判別できなかった。

飲料中に大量に存在するナトリウム、カリウム及びカルシウムは、いずれのボトルからも検出されなかった。これは、内容物除去後の水洗いにより容易に除去されたことと、測定時の定量限界が高いことによると考えられた。

3) 物理的再生処理品

全国の物理的再生処理工場より入手した再

生フレークについて金属類の含有量を測定した (Table 14)。

物理的再生品では、ほぼ全ての試料からゲルマニウム、アンチモン及びコバルトが検出された。次いで、ほぼ半数の試料からリン、そのほかにアルミニウムとケイ素、まれにチタン、ナトリウム、鉄が検出された。

これらの金属のうち、ゲルマニウム、アンチモン、コバルト、リン、チタン、ケイ素は、前述の結果より、樹脂重合時の触媒または添加剤に由来すると考えられた。

また、アルミニウムは再生時の汚染や食品由来の可能性もあるが、添加剤の可能性も高い。また、ナトリウムについても食品由来か添加剤由来の両方の可能性がある。そのため、それらの由来は判断できなかった。一方、鉄については食品由来と再生時の汚染の両方の可能性があるが、再処理工場が使用する水のなかに鉄含有量の高いものがあることが判明し、一部はこれに起因すると考えられた。

一方、食品衛生上特に問題とされる鉛及びカドミウムは、いずれの試料からも検出されなかった。

4) 固相重合及び化学的再生品

Table 15 に示すように、固相重合再生品からは、ゲルマニウム、アンチモン、コバルト及びリンがすべての試料から検出され、物理的再生品とほぼ同様であった。なお、固相重合を試験的に行った試料 1 及び 2 から鉄が検出されたが、これらは洗浄に用いた水が鉄を含有していたことによることが判明している。

一方、化学的再生品ではゲルマニウムまたはアンチモンのいずれかのみが検出され、そのほかコバルト、ケイ素などであり、新品ペレットと同様であった。これは、化学分解時の精製工程において金属類はほぼ除去され、化学的に合成されるモノマーと同様の高純度

Table 12. 新品ペレットにおける金属含有量

試料	金属 (μg/g)												
	Pb	Cd	Ce	Sb	Co	Ti	P	Al	Si	Na	K	Ca	Fe
ペレット 1	ND	ND	ND	268	7.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ペレット 2	ND	ND	80.2	ND	ND	ND	28.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ペレット 3	ND	ND	45.1	ND	ND	ND	38.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ペレット 4	ND	ND	ND	188	10.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ペレット 5	ND	ND	45.6	ND	ND	ND	27.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ペレット 6	ND	ND	41.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ペレット 7	ND	ND	ND	233	7.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ペレット 8	ND	ND	ND	240	34.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ペレット 9	ND	ND	ND	195	ND	16.8	ND	ND	83.3	ND	ND	ND	ND
ペレット 10	ND	ND	ND	246	20.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
定量限界	1	1	2	2	1	2	20	4	40	4	40	40	20

Table 13 使用済みボトルにおける金属含有量

試料	内容物	金属 (μg/g)												
		Pb	Cd	Ce	Sb	Co	Ti	P	Al	Si	Na	K	Ca	Fe
ボトル 1	ウォーター	ND	ND	ND	189	9.3	ND	22.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ボトル 2	ウォーター	ND	ND	ND	206	3.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ボトル 3	ウォーター	ND	ND	49.0	ND	ND	ND	26.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ボトル 4	ウォーター	ND	ND	ND	238	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ボトル 5	ウォーター	ND	ND	ND	213	ND	ND	ND	11.6	ND	ND	ND	ND	ND
ボトル 6	ウォーター	ND	ND	ND	233	28.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ボトル 7	ウォーター	ND	ND	ND	178	12.7	ND	21.8	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ボトル 8	ウォーター	ND	ND	ND	241	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ボトル 9	醤油	ND	ND	ND	248	5.5	ND	ND	13.9	42.4	ND	ND	ND	ND
ボトル 10	みりん	ND	ND	47.9	ND	ND	ND	30.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ボトル 11	焼酎	ND	ND	81.2	ND	ND	ND	28.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ボトル 12	日本茶	ND	ND	68.3	ND	ND	ND	27.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ボトル 13	日本茶	ND	ND	ND	264	5.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ボトル 14	スポーツ飲料	ND	ND	82.4	ND	ND	ND	37.8	4.0	ND	ND	ND	ND	ND
ボトル 15	炭酸飲料	ND	ND	ND	251	10.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ボトル 16	紅茶ミルク	ND	ND	ND	191	14.5	ND	23.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ボトル 17	紅茶レモン	ND	ND	73.4	ND	ND	ND	36.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ボトル 18	オレンジ果汁	ND	ND	79.4	ND	ND	ND	36.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND
定量限界		1	1	2	2	1	2	20	4	40	4	40	40	20

Table 14 物理的再生品における金属含有量

試料 (試料数)	金属 (μg/g)												
	Pb	Cd	Ge	Sb	Co	Ti	P	Al	Si	Na	K	Ca	Fe
冬季 検出頻度(%)	0	0	100	100	98	3	45	14	0	2	0	0	3
(58) 最小値	ND	ND	6.2	11.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
最大値	ND	ND	52.4	150	11.8	5.1	55.1	8.8	ND	7.8	ND	ND	51.4
平均値	<1	<1	32.3	83.1	5.2	<2	<20	<4	<40	<4	<40	<40	<20
標準偏差	-	-	9.2	33.6	2.8	-	-	-	-	-	-	-	-
夏季 検出頻度(%)	0	0	97	97	91	3	35	6	3	0	0	0	0
(34) 最小値	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
最大値	ND	ND	61.8	153	15.9	3.1	29.8	7.4	45.8	ND	ND	ND	ND
平均値	<1	<1	33.4	73.3	4.3	<2	<20	<4	<40	<4	<40	<40	<20
標準偏差	-	-	11.7	39.3	3.5	-	-	-	-	-	-	-	-
全体 検出頻度(%)	0	0	99	99	96	3	41	11	1	1	0	0	2
(92) 最小値	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
最大値	ND	ND	61.8	153	15.9	5.1	55.1	8.8	45.8	7.8	ND	ND	51.4
平均値	<1	<1	32.7	79.5	4.9	<2	<20	<4	<40	<4	<40	<40	<20
標準偏差	-	-	10.1	35.9	3.1	-	-	-	-	-	-	-	-
定量限界	1	1	2	2	1	2	20	4	40	4	40	40	20

Table 15 固相重合及び化学的再生品における金属含有量

試料	金属 (μg/g)												
	Pb	Cd	Ge	Sb	Co	Ti	P	Al	Si	Na	K	Ca	Fe
固相重合1	ND	ND	43.9	82.6	3.2	ND	32.9	ND	ND	ND	ND	ND	34.8
固相重合2	ND	ND	43.5	71.6	6.1	ND	28.2	ND	ND	ND	ND	ND	28.6
固相重合3	ND	ND	37.3	79.3	4.7	ND	25.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND
化学的処理1	ND	ND	44.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
化学的処理2	ND	ND	ND	164	6.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
定量限界	1	1	2	2	1	2	20	4	40	4	40	40	20

Table 16 PET シートにおける金属含有量

試料	層構成	金属 (μg/g)												
		Pb	Cd	Ge	Sb	Co	Ti	P	Al	Si	Na	K	Ca	Fe
シート1	V	ND	ND	ND	195	12.1	ND	21.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND
シート2	V/V/V	ND	ND	ND	204	7.2	2.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
シート3	V/V/V	ND	ND	ND	213	24.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
シート4	V/V/V	ND	ND	ND	204	26.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
シート5	R	ND	ND	35.8	104	7.8	ND	25.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND
シート6	R	ND	ND	33.6	90.8	5.9	ND	28.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND
シート7	R/R/R	ND	ND	35.3	102	7.9	ND	23.1	ND	72.4	ND	ND	ND	ND
シート8	R/R/R	ND	ND	31.0	114	9.8	ND	27.4	ND	116	ND	ND	ND	ND
シート9	R	ND	ND	36.1	88.4	5.4	ND	27.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND
シート10	V/R/V	ND	ND	34.9	81.8	9.0	ND	31.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND
シート11	V/R/V	ND	ND	46.6	68.9	5.0	ND	28.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND
シート12	V/R/V	ND	ND	29.5	104	7.3	ND	22.4	4.41	58.2	ND	ND	ND	ND
シート13	V/R/V	ND	ND	32.9	115	7.3	ND	25.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND
シート14	V/R/V	ND	ND	32.6	100	6.2	ND	24.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND
定量限界		1	1	2	2	1	2	20	4	40	4	40	40	20

のモノマーが得られるが、その後の重合工程で触媒や添加剤を加えるため、新品ペレットと同様の残存を示すと推測される。

5) 再生品の判別

1 検体を除く全ての物理的再生品及び固相重合品において、PET の触媒であるゲルマニウムとアンチモンが同時に検出された。一方、新品に含有されるのは、触媒として用いられたいずれか一方のみであり、両者が同時に検出されるのは再生品に特徴的である。わが国でゲルマニウム触媒のボトルとアンチモン触媒のボトルが同程度使用されているためと推測される。今回の試験によりはじめて、物理的再生品及び固相重合品のほぼすべてでゲルマニウムとアンチモンが同時に検出されることが確認された。

これまで再生処理 PET を使用したかどうか判別する方法は報告されていないが、ゲルマニウムとアンチモンの両方が検出された場合には、物理的再生品使用と判定することが可能ではないかと考えられた。

そこで、新品または再生品を用いたことが明らかなシート 14 検体について金属類の測定を行った (Table 16)。その結果、新品のシートではアンチモンのみが検出されたが、再生品のみ及び再生品と新品の 3 層構造のシートでは両者が検出された。

このことから、我が国ではゲルマニウムとアンチモンの両者が残存する PET 製品については再生品使用と判定可能であることが示された。

ただし、化学的再生品については、これらの金属も再生工程において除去されるため、新品と同様に再重合時に用いた金属のみが検出されることから、この方法で判別することはできない。

また、新品樹脂のみを用いたシートでも、

内層と外層に異なる触媒の樹脂を用いた場合には、ゲルマニウムとアンチモンの両方が検出され誤って判断されることになる。しかし、現状ではシートに用いられるのは主にアンチモン系の PET 樹脂であり、両者を用いた製品はみられていない。

6) まとめ

再生処理品に残存する金属類は、ゲルマニウムやアンチモンをはじめ大部分が PET の重合工程で添加された触媒であった。充填されていた食品や再生時の汚染の可能性がある金属としては、アルミニウムやナトリウムの一部が食品に、鉄が再生工程の汚染に由来する可能性がある。しかし、それらの検出率は低く、食品衛生上特に問題とされる鉛及びカドミウムは検出されなかった。

また、製品中にゲルマニウム及びアンチモンが同時に検出された場合には、物理的または固相重合による再生品として判別可能であることが明かとなった。

D. 結論

全国 50 ヶ所の再生処理工場より入手した物理的再生品 92 検体、及び試験的、テストプラントまたは稼働工場より入手した固相重合再生品 3 検体及び化学的再生品 2 検体について、残存するエタノール、リモネン等の揮発性物質、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド及びオリゴマー類、並びに鉛、カドミウム、ゲルマニウム、アンチモン等の金属類を測定した。

その結果、固相重合再生品及び化学的再生品において、いずれの化学物質も含有量は新品ペレットとほぼ同等かそれ以下であり、物理的再生品についても食品衛生上特に問題となる化合物は検出されなかった。

アセトアルデヒド及びリモネンの含有量は

物理的再生品の指標の一つと考えられているが、Franz ら³⁾の欧州の再生品に関する報告ではアセトアルデヒド 13 ~ 42 ppm 及びリモネン 1.5 ~ 11 ppm であり、今回の我が国の試験結果である物理的再生品のアセトアルデヒド 6.5 ~ 25 ppm、平均 13.1 ppm、リモネン 0.2 ~ 2.5 ppm、平均 0.9 ppm はそれらと比べて十分に低い含有量であった。我が国の物理的再生品の品質は、欧州と比較しても極めて良好であるといえる。

このように、化学的再生品及び固相重合再生品はもちろん物理的再生品においても、食品衛生上特に問題となる化合物は見出されなかった。しかし、平成 14 年度の報告書で述べたように、再生品においては予期できない誤用等により生じる可能性がある汚染についても留意する必要がある。そのため、そのような汚染も完全に除去できることが証明されている再生処理工程であれば制限なしに使用することが可能であるが、それが十分でない場合には新品樹脂を用いた機能性バリアや用途制限などの対策を講じ、その安全性を十分に保証する必要がある。

E. 文献

- 1) 六鹿元雄ら, 日本食品化学学会誌, 10, 138-144 (2003)
- 2) Villain F., Polymer Degradation and Sta-

bility, 43, 431-440 (1994)

- 3) Franz R. and Welle F., Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 95 (3), 94-100 (1999)

F. 健康危険情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

- 1) 大門由佳、河村葉子、六鹿元雄、田村悦臣、棚元憲一：ポリエチレンテレフタレート再生材中の揮発性物質の分析、食品衛生学雑誌、投稿中

2. 学会発表

- 1) 大門由佳ら：リサイクル PET 中の揮発性物質に関する研究、日本食品衛生学会第 87 回学術講演会(2004.5)
- 2) 大門由佳ら：リサイクル PET 中の金属に関する研究、日本食品衛生学会第 88 回学術講演会(2004.11)
- 3) Kawamura Y., Ohkado Y., Mutsuga M., Tanamoto K., Third International Symposium on Food Packaging Ensuring the Safety, Quality and Traceability of Food (2004.11)

H. 知的財産権の出願・登録状況

なし