

## 消費者誤用実験補足資料

## 【 別添 1 】 研究結果報告書（岡山県工業技術センター）

## 「 PET ボトルへの代理汚染物質の残留性と溶出性について」

## 1. 研究の目的

リユース PET ボトルの品質管理ガイドライン作成の一環として、有機溶剤（試薬）や農薬等の飲料以外の保管容器として不適切に使用（誤用・転用）された PET ボトルのリユースを想定し、代理汚染物質を用いたモデル実験により PET ボトルへの残留性、残留物質の洗浄除去の可能性、充填水溶液への再溶出性、溶出実験後の残留量について検討することを目的とした。

## 2. 実験方法

## 2. 1 PETボトル

(株)エコサポートから提供された 1.5 L 容量用の PET ボトルを使用した。

## 2. 2 代理汚染物質

以下の 5 種類の試料を用いた（試薬は(株)エコサポートが購入）。

表 代理汚染物質

物理的性質		物質名	メーカー	純度
揮発性	極性			
○	○	1,1,2-トリクロロエタン	関東化学	特級
○	×*	クロロベンゼン	関東化学	特級
○	×	トルエン	関東化学	特級
×	○	ベンゾフェノン	関東化学	特級
×	×	フェニルシクロヘキサン	和光純薬工業	特級
有機金属代替物質		ステアリン酸メチル	関東化学	1 級

\*極性という表現は曖昧であり、資料によっては微極性（○）に分類している例もある

## 2.3 汚染実験

各代理汚染物質の0.1 wt%水溶液を1.5 l調製し、1.5 l容量用のPETボトルに充填して密栓した（物質毎に3本調製）。次に、このPETボトルを40℃の恒温器内に静置し、14日間、代理汚染物質水溶液と接触させた（図1）。



図1. 0.1wt%代理汚染物質水溶液を用いたPETボトルの汚染実験（40℃で14日間保温）

## 2.4 洗浄実験（株エコサポートが実施）

PETボトル専用に試作した洗浄装置で実施した。

○薬剤洗浄（図2のA号機使用）

洗浄液\*：pH 12.1（NaOH 0.08%）、有効塩素 120 ppm, GE 0.02%

（\*パルスシステムと岡山県工業技術センター が特許共同出願中）

○温水洗浄（循環式）+清水洗浄（流水式）（図2のB号機使用）

井戸水：pH 8.5（有効塩素0 ppm）

○洗浄条件：薬剤洗浄 13 min（45±5℃）、温水洗浄 13 min（45±5℃）、清水洗浄 5 min（室温）

※洗浄後、ボトルを逆さまにして水切りをした後、直ちにキャップで密栓した。

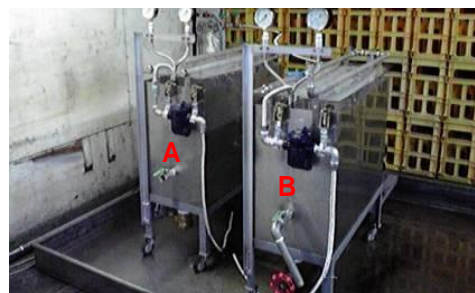


図2. リユースPETボトル専用に試作した洗浄試験装置

## 2.5 溶出実験

洗浄後のPETボトルに特性の異なる水溶液を充填し、水溶液中への代理汚染物質の浸出挙動から、PETボトル内壁に残留する汚染物質の有無ならびに溶出性を検討することを目的とした。

再充填される飲料を想定して、以下の3種類の水溶液を用いた。

- ① 純水・・・お茶、ミネラルウォーターを想定
- ② 50% (w/w) エタノール水溶液・・・アルコール飲料を想定
- ③ 4% (w/w) 酢酸水溶液・・・果汁飲料を想定

### (1) 揮発性物質であるトリクロロエタン、クロロベンゼン、トルエンの場合

上記①～③の溶液を1.5 l調製し、各々の洗浄済みPETボトルに充填し、密栓した。次に、このPETボトルを49℃の恒温器内に静置し、30日間の溶出実験を行った（図3A）。

(2) 不揮発性物質であるベンゾフェノン、フェニルシクロヘキサン、ステアリン酸メチルの場合

各々の洗浄済み PET ボトルを小片（約 10×10 mm）に細断し、300 ml 容量用のネジロ三角フラスコに移した。この三角フラスコに上記①～③の溶液を 200 ml 充填して密栓した。次に、この PET ボトルを 49℃の恒温器内に静置し、30 日間の溶出実験を行った（図3 中B）。



図3. 純水、50%エタノール溶液、4%酢酸溶液を用いた溶出実験（49℃で30日間保温）

## 2. 6 溶出液の濃縮操作

(1) トリクロロエタン、クロロベンゼン、トルエンの場合

濃縮操作は行わず、溶出液 100  $\mu$ l を分析に供した。

(2) ベンゾフェノン、フェニルシクロヘキサン、ステアリン酸メチルの場合

200 ml の溶出液（純水、50%エタノール、4%酢酸）に対し、200 ml のジクロロメタンを用いて抽出した。このジクロロメタン抽出液を 10 g 硫酸ナトリウムを入れた 200 ml 容量の三角フラスコに移し、2 時間静置した（ジクロロメタン中に混入した水の脱水工程）。次に、抽出液をろ紙（5C；アドバンテック東洋）で濾過した後、エバポレータで逐次蒸留して内容物を完全に乾固させた。この乾固物を 1.0 ml のジクロロメタンで溶解して、濃縮試料とした。

## 2. 7 残留量の測定操作

(1) トリクロロエタン、クロロベンゼン、トルエンの場合

溶出実験を終了した PET ボトルの壁面の一部（ボトル側面の上部・中部・下部）を約 4.5 g 切り取り、素早く細断し（5×5 mm）、分析用ガラスバイアル瓶に移して密栓した。

(2) ベンゾフェノン、フェニルシクロヘキサン、ステアリン酸メチルの場合

各々の溶出済み PET ボトル小片を純水で洗浄した後、300 ml 容量用のネジロ三角フラスコに移した。この三角フラスコに 200 ml のジクロロメタンを添加して密栓した後、40℃の恒温器内に 8 時間静置し、抽出操作を行った。抽出液 200 ml を 10 g 硫酸ナトリウムを入れた 200 ml 容量の三角フラスコに移し、2 時間静置した（ジクロロメタン中に混入した水の脱水工程）。次に、抽出液をろ紙（5C；アドバンテック東洋）で濾過した後、エバポレータで逐次蒸留して内容物を完全に乾固させた。この乾固物を 4.0 ml のジクロロメタンで溶解して、濃縮試料とした。

## 2.8 分析方法

トリクロロエタン、クロロベンゼン、トルエンの3物質は、ヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS) (Clarus 500 ; パーキンエルマー) を用いて分析した。内部標準液には、フルオロベンゼン 10 µl をエタノールで 10 ml にメスアップした溶液を用いた。抽出液体試料の分析は、分析用ガラスバイアル瓶に抽出液 100µl、1%エタノール水溶液 2.5 ml、内部標準液 100µl、NaCl 1.0 g を入れ、50°Cで 30 分間保温して行った。残留量測定用試料の分析は、上記「2.7 残留量の測定操作」で調製したガラスバイアル瓶 (試料 4.0 g 含有) を 0°Cで 30 分間保温して行った。

ベンゾフェノン、フェニルシクロヘキサン、ステアリン酸メチルは、ガスクロマトグラフ (GC-14B ; 島津製作所) を用いて分析した。

## 3. 実験結果

### 3.1 官能評価

工業技術センター職員数名により、洗浄済み PET ボトルの臭気判定を行った。

#### (1) 洗浄済み PET ボトル

- ①トリクロロエタン：明らかな臭気を感じた
- ②クロロベンゼン： 明らかな臭気を感じた
- ③トルエン： 明らかな臭気を感じた
- ④ベンゾフェノン： 明らかな臭気を感じた
- ⑤フェニルシクロヘキサン： 臭気を感じた
- ⑥ステアリン酸メチル： わずかに臭気を感じた

#### (2) 純水を充填した PET ボトル (49°C, 30 日間の溶出後)

充填水に対する臭気判定は上記の洗浄済み PET ボトルと同じ結果となった。すなわち、クロロベンゼンとトルエンは「明らかな臭気」、ベンゾフェノン、フェニルシクロヘキサン、ステアリン酸メチルは「臭気を感じる」という、官能的に察知可能な浸出レベルであった。

### 3.2 溶出実験

表 1 に、30 日間の溶出実験後、各溶出液中へ浸出した代理汚染物質の濃度を示す。

トリクロロエタン、クロロベンゼン、トルエン、ベンゾフェノンの 4 物質は、溶出液の種類により溶出濃度に差はあるものの、いずれも ppm (mg/l) オーダーの溶出が起こった。特に、トリクロロエタン(30~55 mg/l)、クロロベンゼン(40~50 mg/l)、トルエン(30~90 mg/l)の溶出は顕著であった。食品への最大溶出濃度 10 ppb (10 µg/l)以下を安全性の指標値として設定すると、これらの 4 物質はいずれも約 2~3 桁も指標値を上回る濃度である。

フェニルシクロヘキサンとステアリン酸メチルは、いずれの溶出液でも検出されなかった。

表 1. 各溶出液中に浸出した代理汚染物質の濃度（溶出液 1.5 /あたりに換算）

試薬名	溶出濃度 (mg/l)		
	純水	50% エタノール	4% 酢酸
トリクロロエタン	30.0	54.6	33.8
クロロベンゼン	40.1	44.7	50.7
トルエン	36.1	87.9	61.3
ベンゾフェノン	2.39	5.88	3.10
フェニルシクロヘキサン	検出せず	検出せず	検出せず
ステアリン酸メチル	検出せず	検出せず	検出せず

### 3. 2 溶出実験後の残留量測定実験

表 2 に、30 日間の溶出実験後の、PET ボトル 1 g あたりの代理汚染物質の残留量を示す。

トリクロロエタン、クロロベンゼン、トルエン、ベンゾフェノン、フェニルシクロヘキサンの 5 物質は、PET ボトルへの残留が確認された。PET への最大残留濃度 220  $\mu\text{g}/\text{kg}$  PET (0.22  $\mu\text{g}/\text{g}$  PET)以下を安全性の指標値として設定すると、トリクロロエタン、クロロベンゼン、トルエン、ベンゾフェノンの 4 物質は、溶出液の種類にかかわらず、いずれも約 1~2 桁も指標値を上回る濃度であった。フェニルシクロヘキサンは、残留は確認されたが、指標値以下の値であった。ステアリン酸メチルは、いずれの溶出液ボトルでも残留は検出されなかった。

ここで、表 1 の溶出濃度を比較すると、純水、50%エタノール水溶液、4%酢酸水溶液とも同レベルのクロロベンゼンおよびトルエンが溶出しているのに対し、表 2 では、50%エタノール溶出ボトルにおけるトリクロロエタン、クロロベンゼン、トルエンの残留量が、純水および 4%酢酸溶出 PET と比較して、1 桁低い値となっているのは、50%エタノール水溶液を試薬とした影響が考えられるため、今後、その要因について、検討する必要がある。

表 3 に、「項目 2. 4」の洗浄後に PET ボトルに残留していた代理汚染物質の合計量（表 2 +表 3）を PET ボトル 1 g あたりに換算して示した（溶液 1.5 l と接触する PET ボトルの重量を 52 g として計算）。

表 2. PET ボトルに残留した代理汚染物質の質量

試薬名	溶出実験後の残留量 (µg/g PET)		
	純水	50% エタノール	4% 酢酸
トリクロロエタン	154	21.7	143
クロロベンゼン	98.8	2.12	34.5
トルエン	43.3	4.37	50.1
ベンゾフェノン	34.5	17.2	21.7
フェニルシクロヘキサン	0.254	0.208	0.268
ステアリン酸メチル	検出せず	検出せず	検出せず

表 3. PET ボトルの洗浄後に残留していた代理汚染物質の質量

試薬名	洗浄後の残留量 (µg/g PET)		
	純水	50% エタノール	4% 酢酸
トリクロロエタン	1,020	1,600	1,120
クロロベンゼン	1,260	1,290	1,490
トルエン	1,080	2,540	1,820
ベンゾフェノン	103	187	111
フェニルシクロヘキサン	0.254	0.208	0.268
ステアリン酸メチル	検出せず	検出せず	検出せず

\*有効数字 3 桁で表記

#### 4. まとめ

本研究で得られた結果を要約すると以下のとおり。

- (1) 今回の実験で使用した代理汚染物質による汚染 PET ボトルの場合、洗浄後のボトルおよび充填水 (49°C, 30 日間の溶出後) の臭気官能検査では、すべての物質に対して残留および溶出を官能的に察知することができた。

- (2) トリクロロエタン（揮発性・極性）、クロロベンゼン（揮発性・非極性）、トルエン（揮発性・非極性）、ベンゾフェノン（不揮発性・極性）は、3種類の溶出液（純水、50%エタノール水溶液、4%酢酸水溶液）を用いた実験において、いずれも許容溶出濃度および許容残留量の指標値を上回る結果となった。
- (3) フェニルシクロヘキサン（不揮発性・非極性）は、いずれの溶出液においても溶出は検出されず、残留量も許容残留量の指標値よりも低い値であった。
- (4) ステアリン酸メチル（有機金属代替物質）は、いずれの溶出液においても溶出は検出されず、ボトルへの残留も検出されなかった。

残留が顕著であったトリクロロエタン、クロロベンゼン、トルエン、ベンゾフェノンは、いずれも PET ボトル内壁に収着（吸着と吸収）していると考えられる。今回の洗浄に使用した洗浄液は、アルカリの溶解力、次亜塩素酸イオンの酸化力、乳化剤の界面張力低下作用力を洗浄力要素とするものであるが、PET 壁の内部に吸収された上記 4 物質を許容残留量の指標値(220 µg/kg PET)以下まで除去するのは困難であると判断した方がよい。

一方、上記 4 物質の残留は官能的にも察知することが可能であり、適切な分析装置を用いれば残留量の有無を検知することは比較的容易である。

## 【別添2】分析報告書（プライムテック）

### 臭気物質感知器（スニッファー）を利用したPET 再利用洗浄プロセスにおける コンタミチェックのデモストレーション

#### 1. 概要

##### 1. 1 臭気物質感知器（スニッファー）とは

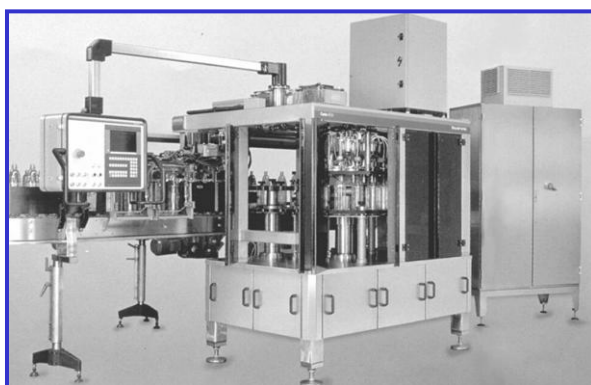
今回用いた臭気物質感知器は、「ソフトイオン化質量分析計」であり、イオン分子反応 (IMR)の技術を利用し、高速な応答、幅広いダイナミックレンジ、選択的な測定、そして優れた検出感度を兼ね備えたリアルタイム質量分析計である。IMR 技術は、他のイオン化法とは異なり、フラグメンテーションやスペクトルの重なりがほとんど見られず、検出される結果の解釈を容易にする。IMR では、低エネルギーレベル(10 eV~14 eV) のプライマリオンを用いて、試料ガスを完全にイオン化する。S/N 比は、一体化した八重極セパレータによって、プライマリオンをフォーカスし、あらゆる干渉を除去することで最適化される。そして、その後四重極マスフィルタ(0~500 amu)で分子を分離し、さらに高速パルスカウンターで検出する。

##### 1. 2 臭気物質感知器（スニッファー）の特徴

- 複合ガス成分のオンライン/オフライン分析が可能
- フラグメンテーションを起こしにくく、分子イオンピークが検出されやすい。  
高速モニタリング：1 質量数につき 1msec 以上
- 優れた検出感度：サブ ppb ~ Vol%

##### 1. 3 PET ボトル洗浄プロセスにおける実用化

すでに Kronos 社のユニットに内蔵され、1 時間あたり 36000 ボトルの検査が可能





## 2. 測定条件

### 2. 1 測定質量数

質量数	対象物質 (不明なものは質量数表示)	分解能	イオン化	選定理由
74	ステアリン酸メチル	80	Hg	代理汚染物質(重金属代替物質)
92	トルエン	90	Hg	代理汚染物質(非極性/揮発)
105	ベンゾフェノン	90	Hg	代理汚染物質(極性/不揮発)
112	クロロベンゼン	90	Hg	代理汚染物質(非極性/揮発)
160	フェニルシクロヘキサン	90	Hg	代理汚染物質(非極性/不揮発)
182	ベンゾフェノン	90	Hg	代理汚染物質(極性/不揮発)
298	ステアリン酸メチル	80	Hg	代理汚染物質(重金属代替物質)

### 2. 2 機器測定条件

サンプリング圧力 : 45mBar

1質量数ごとの測定時間 : 100msec

## 3. 代理汚染物質含有ボトルの洗浄後の検出感度評価

トルエン、ステアリン酸メチル、クロロベンゼン、フェニルシクロヘキサン、ベンゾフェノンで汚染した PET ボトルの洗浄後、臭気物質感知器（スニッファー）にて分析し、残留している各代理汚染物質の検出感度を評価した。各サンプル、3本ずつ分析し、その平均値をコントロールの PET ボトルと比較した。また、同時に官能評価により、臭いの有無を調査した。

表 1

代理汚染物質	コントロールの値	洗浄後のサンプルの値	官能コメント
トルエン	218	690744	臭いあり
ステアリン酸メチル	162	193	なし
クロロベンゼン	134	682328	臭いあり
フェニルシクロヘキサン	14	614	臭いあり
ベンゾフェノン	22	128	なし

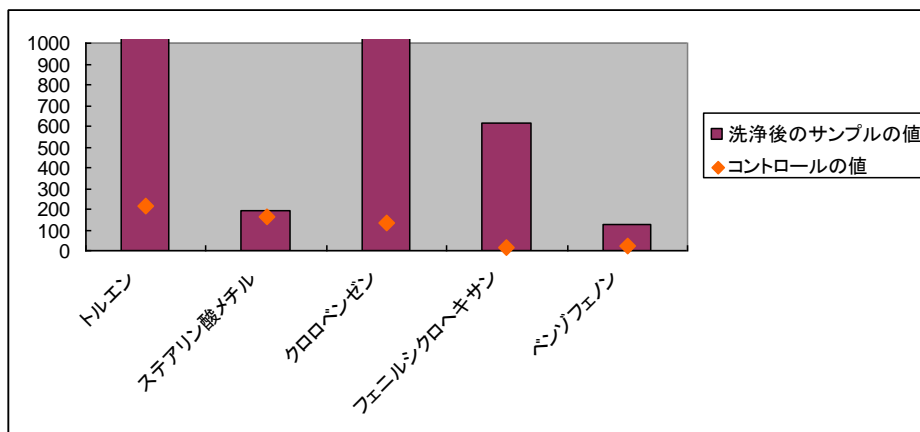


図1 (縦軸の1000 以上はカット)

#### 4. 考察

代理汚染物質に関するテストでは、洗浄後に官能評価をした際の臭いの残留レベルと検出器の値は大変相関し、特に臭いがあると判断されたトルエン、クロロベンゼンの残留に関する機器の検出感度は顕著（いずれも70万カウント近い）であった。また、臭いがないとされたステアリン酸メチルやベンゾフェノンであっても、洗浄後に検出された値は、コントロールのボトルより高く、わずかな汚染物質の残留に対する機器の十分な検出感度が証明された。

#### 5. 課題

あらゆる異臭の質を網羅することはできないので、洗浄による効果が認められないと考え得る代表物質をもとに、嗅覚閾値を設定し、その代表サンプルをコントロールと比較することが、測定質量数やその管理上限値を決定するひとつの方法である。