

消費者誤用実験について

1. 目的

リユースペットボトルを消費者が不適切に使用（誤用・転用）し、有害な物質を保管した場合の安全性を検証する。

2. 方法

評価の方法として、米国 FDA、ドイツ BfR が合成樹脂食品容器リサイクルに設定したガイドラインに基づき、代理汚染物質を用いた洗浄試験（ペットボトルへの残留性と食品への溶出性に関する研究実験。以下「チャレンジ試験」という。）を実施した。具体的実施要領は以下のとおりである。

表 1. チャレンジ試験実施要領

工程	仕様	作業内容
代理汚染物質によるボトル汚染	<ul style="list-style-type: none"> ■代理汚染物質の選定 ・ステアリン酸メチル ・ベンゾフェノン ・トルエン ・クロロベンゼン ・フェニルシクロヘキサン ・トリクロロエタン ■ボトル汚染の条件 ・ 保存温度 40℃ ・ 保存期間 14 日 	<p>代理汚染物質の添加量を「容器包装に代理汚染物質の 0.1wt%水溶液を充填すること」とし、1.5 リットル容ペットボトルに、相当量の代理汚染物質と純水を充填（物質毎に 3 本調整）する。</p> <p>40℃の恒温槽に 14 日間保存し、ペットボトルを代理汚染物質で汚染させる。</p> <p>1.5 リットル容ペットボトル 18 本</p>
汚染ボトルの洗浄	<ul style="list-style-type: none"> ■洗浄剤組成 ・ NaOH : 0.08% ・ 乳化剤 : 0.02% ・ NaOCl : 100ppm 	<p>ペットボトル素材に損傷を与えることなく、安全性と清浄度を両立した洗浄剤すべてに食品添加物として認められたもの（左記）を使用し、洗浄後は食品用ボトルとして再利用できるプラスチック製ボトルの洗浄方法（特願 2006-73874 号）で、実機による洗浄を行う。</p> <p>1.5 リットル容ペットボトル 18 本</p>

洗浄後ボトルから食品への溶出量測定	<p>■食品想定溶媒</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 4%(w/w)酢酸水溶液 ・ 50%(w/w)エタノール水溶液 ・ 純水 <p>■溶出条件</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 溶出温度 50℃ ・ 溶出期間 30日 	再充填される食品を想定した3種溶媒（酢酸：果汁飲料想定，エタノール：アルコール飲料想定，純水：お茶/ミネラル水想定）で、50℃30日間の溶出を行い、溶出液の代理汚染物質濃度をガスクロマトグラフ（GC）またはガスクロマトグラフィー質量分析装置（GC/MS）で定量する。食品への最大溶出濃度 10ppb 以下を安全性の指標値として設定する。
洗浄後ボトル残留量の測定	<p>■抽出条件</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 抽出溶媒：ジクロロメタン ・ 抽出温度：40℃ ・ 抽出時間：8時間 	溶出試験終了ボトルを細断し、残存する代理汚染物質を溶媒抽出して定量する。溶出試験測定量と残留試験測定量を合算し、洗浄後ボトルに残留する代理汚染物質量を算出する。洗浄後ボトルへの最大残留濃度 220 μg/kg（PET 樹脂）以下を安全性の指標値として設定する。

① 代理汚染物質の選定

代理汚染物質としては、幅広い性質を持つ化合物を組み合わせ使用される。米国 FDA、ドイツ BfR 等で推奨されているのは以下のような化合物であり、これらの中から選択して用いることとされている。

今回の誤用に係る実験においては、幅広い物性に対する洗浄性を確認するために、5種全ての物性群から少なくとも1物質以上の選定を任意に行い、試験を実施することとした。

極性揮発性物質：トリクロロエタン，クロロホルム，ジエチルケトン

非極性揮発性物質：トルエン，クロロベンゼン

極性不揮発性物質：ベンゾフェノン，サリチル酸メチル

非極性不揮発性物質：フェニルシクロヘキサン，テトラコサン，リンダン，ステアリン酸メチル，1-フェニルデカン，2,4,6-トリクロロアニソール

重金属またはその代替物質：銅(II)2-エチルヘキサエノエート，パルミチン酸メチル，ステアリン酸メチル

② 代理汚染物質によるモデル汚染

ボトルに代理汚染物質の0.1%溶液を満充填し、40℃で14日間保存して吸着させた。

代理汚染物質の添加量に関しては、米国FDA、ドイツBfRのガイドライン及び日本で実施されたケミカルリサイクルのチャレンジ試験報告を参考に0.1%溶液とした。また、リユース容器の汚染モデルを作成するため、40℃で14日間保存して十分に吸着させる汚染シナリオを追加設定した。

③ 汚染ボトルの洗浄

ペットボトル素材に損傷を与えることなく、安全性と清浄度を両立した洗浄剤すべてに食品添加物として認められたものを使用し、洗浄後は食品用ボトルとして再利用できるプラスチック製ボトルの洗浄方法（特願2006-73874号）にて、代理汚染物で汚染させたペットボトルを、実機で洗浄した。汚染ボトルの洗浄に関しては、実証実験で使用した実機を使用することとした。

④ 洗浄後ボトルから食品への溶出量測定

洗浄後のペットボトルに以下の食品擬似溶媒を充填し、50℃で30日間の溶出試験を実施した。

純水 : ミネラル水, お茶類想定

4%酢酸 : 果汁飲料想定

50%エタノール : アルコール飲料想定

洗浄後のボトルについては、食品擬似溶媒を用いた代理汚染物質の溶出試験を実施することとした。試験液としては、ペットボトルの対象食品である清涼飲料等（水性食品、酸性食品及びアルコール性食品）を想定し、純水、4%酢酸及び50%エタノールを用いた。また、保存期間に関しては、通常消費される期間を考慮し、50℃で30日間の保存期間設定を行った。

⑤ 測定方法と安全性評価指標値

食品擬似溶媒への溶出量及び洗浄後ボトル残存量を、GC/MSまたはGCにより定量分析した。この時、食品擬似溶媒への最大溶出濃度が10ppb以下に収まることを許容限度として設定した。また、洗浄後ボトルへの最大残留濃度が220ppb（PET樹脂）に収まることを許容限度として設定した。

なお、チャレンジ試験においては、最終製品からの不純物（代理汚染物質）の溶出量が十分に低いかどうかを判断する必要がある。米国 FDA では閾値則を定め、全食事中濃度が 0.5ppb 以下であれば安全性に問題はないとし、これに消費係数を加味した値を容器包装からの溶出の限度値としている。全食事に占めるその容器包装の寄与率が 5% 以下の場合は消費係数が 0.05 とみなし、その食品の濃度が 10mg/kg 以下、すなわち溶出量として 10ppb 以下であれば十分に低いと判断していることから、今回の溶出試験における安全性評価指標値を 10ppb と設定した。また、専門家のアドバイスに基づき、洗浄後ボトルへの不純物（代理汚染物質）残留量は、220ppb 以下に収まることを安全性評価指標値として設定した。

3. 試験結果

① 官能評価

工業技術センター職員数名による洗浄済み PET ボトルの臭気判定結果

(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(1)の洗浄済み PET ボトルと同じ結果であった

② 溶出試験

表 2. 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

(食品への最大溶出濃度 0.01mg/l (10ppb) を安全性の指標値と設定)

③ 残留試験

表3. 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

(PET への最大残留濃度 0.22 μg/g PET を安全性の指標値と設定)

※試験方法及び評価の詳細については【別添1】参照

④ 臭気物質感知器による検出感度試験

臭気物質感知器（スニッファー）を利用した検出感度試験を別途実施した。

表4. 代理汚染物質含有 PET ボトルの洗浄後の検出感度評価

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

※試験方法及び評価の詳細については【別添2】参照

4. 結果考察

試験の結果、極性揮発性物質（トリクロロエタン）、非極性揮発性物質（トルエン、クロロベンゼン）、極性不揮発性物質（ベンゾフェノン）の洗浄後残留が顕著に現れ、溶出試験及び残留試験で設定した許容限度内には収まらなかった（表2, 3）。これら物質はペットボトル内壁に収着（吸着と吸収）しているものと考えられ、洗浄プロセスのみで許容限度以下まで除去することは困難であると考えられた。

一方で、今回の実験では官能試験により察知することが可能であった（3. ①官能評価）。また、官能試験により検知されない場合についても、適切な分析装置を用いることにより、比較的容易に残留量の有無を検知することが可能であることがわかった（表4）。

よって、こうした分析装置を用いた品質管理体制が不可欠であると考えられる。