

平成 12 年度
厚生科学研究総括研究報告書

食品包装等関連化学物質の
安全性確保に関する調査研究（Ⅱ）

- | | | |
|----|--------------------------------------|------|
| I | 食品用プラスチック製品における添加剤について | |
| | a) 安全性について | 小川幸男 |
| | b) 食品用プラスチック製品における
添加剤の調査研究 | 川口春馬 |
| II | PET容器の再生について | |
| | a) 再生PET容器の安全性についての研究（1） | 辰濃 隆 |
| | b) 再生PET容器の安全性についての研究（2） | 小瀬達男 |

平成 13 年 4 月

主任研究者 藤井正美

様式 A(3)

厚生科学研究費補助金事業実績報告書

平成13年4月2日

厚生労働大臣 坂口 力 殿

住所 兵庫県芦屋市西芦屋11-11

〒651-2180

研究者 氏名 藤井 正美

生年月日 1930年10月20日

平成12年度厚生科学研究費補助金（生活安全総合研究事業）の事業実績報告書について

平成13年3月21日厚生労働省発食第50号をもって交付の決定を受けた標記の事業を完了したので、関係書類を添えて報告する。

- 1 国庫補助金精算所要額 : 金 4,500,000円也
- 2 研究課題名（課題番号） : 食品包装等関連化学物質の安全性に関する調査報告 (H10-生活-35)
- 3 研究実施期間 : 平成10年4月1日から平成13年3月31日まで
3年計画の3年目
- 4 研究者および経理事務担当者

研究者①所属施設	神戸学院大学 薬学部	②所属施設 所在地	〒651-2180 神戸市西区伊川谷町 有瀬518
③連絡先	Tel 078-974-1551(内 線2768) Fax 078-974-5689	④所属施設における 職名	名誉教授
⑤最終卒業学校・ 卒業年次・学位	大阪大学（医）薬学 科S29卒 医学博士	⑥専攻科目	公衆衛生学
経理事務⑦ツガナ 担当者 氏名	ホリ キョウヘイ 細野 恭平	⑧連絡先 所属施設所在地	〒651-2180 Tel 078-974-1551(内 線2768) 神戸市西区伊川谷町 有瀬518

5 分担した研究事業の概要

①研究者名	②分担した研究項目	③研究実施場所	④研究実施期間	⑤配分を受けた研究費の額 (円)
小川 幸男	安全性の調査	国立医薬品食品衛生研究所	2000/4-2001/3	650,000
川口 春馬	化学物質の使用	慶應義塾大学	同上	650,000
小瀬 達男	ペットボトルの再生	(財)化学技術戦略推進機構	同上	650,000
辰濃 隆	同上	(社)日本食品衛生協会	同上	1,300,000
藤井 正美	総合	神戸学院大学	同上	1,250,000

6 研究結果の概要

本年度行った調査研究では、初年度に行ったアンケートより得られた食品向けプラスチック包装材に使用している化学物質(添加物)の安全性と使用実態の調査および先年度ペット容器のリサイクルについての世界諸国の実態調査から得られた実際の処理方法で再生した容器が食品衛生法上安全性に問題があるかについて検討した。

昨年に引き続いて行った化学物質の安全性については、得られた業界での自主規格と種々な文献情報を調査した結果、今回検討したいずれの化学物質も食品衛生上問題がないという結論が得られた。またアンケートによる化学物質の使用実態は、各業界の自主規格に示されているものがほとんどで、いずれも世界諸国で食品包装材料に添加、使用が認められているものであった。

ペット容器のリサイクルにはメカニカルリサイクル(超洗浄方式)とケミカルリサイクル(化学的分解法)などがあり、これらのうち、4種の方法を選び、其の方法で処理した材料で再成形した容器で食品衛生上の問題点の有無を検討した。その結果、検討した再生法4方法について、いずれの場合も食品衛生法による規格に適合していた。また、米国で示す再生容器の安全性の検討についての指標による方法を採用して、6種類の代理汚染物質を用いて汚染させた材料を再生処理し、得られた成形品について代理汚染物質の残存を検討したところ、減圧、加熱などの処理工程中で代理汚染物質は材質中からほとんど除去され、製品の40℃、2週間の放置条件で代理汚染物質の材質からの溶出は見られなかった。

7 研究結果から得られた成果と今後の活用・提供

- 1) アンケートによって得られた食品包装材料に使用されている化学物質は、現在のところ安全性に関して危険性はないと判断されている。しかし、フタル酸エステルやビスフェノールAのような数種の化合物が「内分泌かく乱物質」という超微量でも我々の生活に害をもたらすという問題が提起されていることから、その点については今後の情報待ちという段階である。
- 2) 一方、ペット容器の回収が「容器包装リサイクル法」の施行や国民のリサイクル意識の高揚で順調に伸びており、回収したものの用途が大きな問題となって来つつある。現在、再生用途は繊維やシート等の非食品用途が主であり、食品用途への展開拡大が重要なものとなってきた。
- 3) 諸外国では、食品用途に使用した容器は食品容器として再使用していこうという方向にあり、その再生処理方法（超洗浄法や化学的分解法）が検討されている。それらの情報から、メカニカルリサイクルについては3方法、ケミカルリサイクルの1方法、都合4種の再生処理方法を選択して、ペット樹脂製品の食品衛生法による個別規格と米国で示されている指標を基に安全性について検討を行った。
- 4) 即ち、回収されたペット容器を粉砕しアルカリ洗浄した後フレークとして利用しているが、このフレークをメカニカルリサイクルおよびケミカルリサイクルなどの方法で処理を行い、得られる容器を試験片とし、衛生的に試験を行った結果、高温、減圧などの処理工程によって汚染物質の大半またはほとんどが試験片より除去されており、特に化学的にペット樹脂を原料モノマーに近い物質まで分解する方法は分別蒸留工程で純度の高い物質となることから、より食品衛生上の安全性については有意義な方法と考えらる。このことから、ペット容器の再利用に関して今回用いた再生処理を行い、得られたものは、食品衛生上、食品と接する容器として再使用しても安全性の面ではなんら問題がないと判断される。

8 研究の実施経過

- 1) 食品包装材料に使用される化学物質はアンケート及び関係業界で行っている自主規格に示されているものがほとんどである。なお、業界で作られている自主規格は世界各国で食品包装材料に使用が認められている化学物質を列挙しており、高い安全性があると考えられる。

安全性に関する情報については、昨年同様小川が担当し、種々の文献などから情報を収集した。また、川口は、関係業界で行っている自主規格基準を調査し、アンケート結果と照合した結果では、ほとんどのものが諸外国の食品向け包装材料に使用を認めているものを採用した自主規格（使用目的及び使用量）に記載されているものであり、現在使われている食品包装材料関連化合物については十分に安全性があると考察している。

- 2) PET容器のリサイクルが行われている現在、その回収されたものが大量となり、その再使用が検討されている。先年度に世界諸国で検討されているPET容器の再生法の情報を集めた。その結果から、本年度は実際に検討が行われているメカニカルリサイクル（ビューラー社方式及び三井・ホソカワ方式）、日本独自の改良した実生産用の押出機で材料を直接シート化する方法（シート方式）など3種の方法と、現在実用化に向かってケミカルリサイクル(アイエス社方式)を回収した容器について適用させ、再生した容器について食品衛生上安全性に問題がないかを検討した。
- 3) 安全性の指標としては食品衛生法のPET樹脂個別規格と米国FDAが示しているPET再生容器の指標を参考とした。メカニカルリサイクルの除去指標は数多くの汚染物質を取り上げるのが困難のことから、揮発性、極性などの性質を考慮して代理汚染物質として、つぎのものを採用した。すなわち、揮発性の高いものとしてトリクロロエタン、クロルベンゼン、トルエン、非揮発性物質としてフェニルシクロヘキサン、ステアリン酸メチル、ベンゾフェノンを選択、粉碎したPETフレークに吸着・浸透させた後、用いる再生処理方法によって汚染物質が除けるかを検討するものである。
- 4) それらの試験結果から判断すると、代理汚染物質の食品擬似溶媒中への移行はほとんどの場合に見られなかった。シート方式では不揮発性の物質が材質中に僅かに残存しているが、使用実態を考えると、接触時間、温度などの条件が限定されるならば、現実には移行が起きないと考えられる。

9 経費所要額精算調書 別添

別添2

厚生科学研究費補助金
生活安全総合研究事業

食品包装等関連化学物質の 安全性確保に関する調査研究

平成12年度 総括研究報告書（Ⅱ）

主任研究者 藤井 正美

平成13年4月

目次

I. 総括研究報告

食品包装等関連化学物質の安全性確保に関する調査研究 藤井 正美

II. 分担研究報告書 (I)

a) 食品包装等関連化学物質の安全性確保に関する調査研究
小川 幸男

b) 食品用プラスチック製品における添加剤の調査研究
川口 春馬

分担研究報告書 (II)

a) 再生PET容器の安全性についての研究 (1)
辰濃 隆

b) 再生PET容器の安全性についての研究 (2)
小瀬 達男
(資料)

III. 研究成果の刊行に関する一覧表

IV. 研究成果の刊行物・別刷

様式A(4)

厚生科学研究費補助金研究報告書概要

平成13年4月2日

厚生労働大臣 坂口 力 殿

住所 兵庫県芦屋市芦屋11-11
フリガナ フジイ マサミ
研究者 氏名 藤井 正美
(所属施設) (神戸学院大学)

平成12年度厚生科学研究費補助金（生活安全総合研究事業）に係る研究事業を完了したので次のとおり報告する。

研究課題名（課題番号）：食品包装等関連化学物質の安全性確保に関する調査研究
(H10-生活-35)

国庫補助金精算所要額（円）＝4,500,000

- 1 厚生科学研究費補助金研究報告書概要版(別添1)
- 2 厚生科学研究費補助金研究報告書表紙（別添2）
- 3 厚生科学研究費補助金研究報告書目次（別添3）
- 4 厚生科学研究費補助金総括研究報告書（別添4）
- 5 厚生科学研究費補助金分担研究書（別添5）

主任研究者名＝藤井 正美（神戸学院大学）

研究要旨 食品包装材料にプラスチックが使われるようになってから半世紀にわたるが、プラスチックがどのような化学物質によって作られているかは、あまり関心が見られていなかった。最近、「内分泌かく乱作用」を持つ物質がリストの挙げられており、一般消費者間で興味を持たれるようになった。一方、行政側でも、プラスチックを構成する数多くの化学物質についての安全性情報が不足しており、その収集に負担がかかっている。本報告では実際にプラスチックに使用されている物質について、食品包装関連業界にアンケートを送り、使用実態を調査した。その結果から得られる化学物質について使用量の多いものから安全性の情報を集めた。

また、世界諸国で食品包装に使用されているものの安全性を集めて作られている各業界独自で設けている自主規格を参考にして、種々プラスチックにおける使用リストを作成した。

一方、「容器包装リサイクル法」によって集められるペット容器についての再生処理方法及び用途を昨年度調査したが、その中から実状で実施できるものを選択し、その方法を実際に行い食品容器として再使用できるかを検討した。

分担研究者名＝小川 幸男（国立医薬品食品衛生研究所）、川口 春馬（慶應義塾大学）
小瀬 達男（（財）化学技術推進戦略機構） 辰濃 隆（（社）日本食品衛生協会）

A 研究目的＝①多種類の食品包装材が現在使用されており、それらから食品に移行する物質についての安全性が一般消費者間で危惧されている。一方、増え続ける多種多様の食品包装材料について、行政サイドでも材質構成の詳細についての情報は不十分であり、安全性に問題が起こると、その終結に時を要することが多い。本研究では、食品包装材料、特にプラスチック材料についてそれらの構成を調査し、安全性のデータを集める一助としたい。

初年度に食品包装材に使用されている化学物質を関連業界からアンケートによって情報を収集した結果、プラスチックの種類とそれに関連する化学物質の安全性についての情報を前年度同様調査を続行する。併せて、実際に使用している量について各業界で作られている自主規格に依って調査する。その結果とアンケート調査によって得られている情報と照合して、安全性の有無を検討する。

②「容器包装リサイクル法」が施行され、回収したペットボトルについての再生法（メカニカルリサイクル及びケミカルリサイクル）と使用用途の情報を集めたが、本年は、それらの中から実施可能な再生法を選択し、回収したペット容器を再生処理し、再生容器に成形し食品衛生安全性の有無を検討する。

B 研究方法=①食品包装材料関連の化学物質についての安全性はインターネットなどを用いて種々集めることとし、また、現在、関連各業界で行っている自主規準などを参考に、一般的な使用法を調査し、アンケートによって得られた情報と照合した。

②ペット容器の回収に伴い、その再生法が検討され、先年度得られた情報から三つのメカニカルリサイクルと一つのケミカルリサイクルの方法を選び、実際に再生処理法を行い、それらの再生容器について食品衛生上の問題点を検討する。

まず、再生処理方法は「ビューラー社方式」と「三井ホソカワ方式」、日本独自の「シート方式」（製造工程での汚染物の除去）の三つのメカニカルリサイクルと「アイエス社方式」のケミカルリサイクルの4通りである。得られるフレークを成型容器（A,B）及びシート（D）として試験品とする。アイエス社方式はエチレングリコールとともにペット容器細片を高温で処理し、分別蒸留によって目的とするビスヒドロシオキエチルテレフタレート（BHET）を留取し、このものを再重合して得られる樹脂を成型、容器（C）とする。

これらの容器を用いて食品衛生法のペット樹脂の個別規格及び米国FDAで示す食品容器の安全性の指標にパスするか否かを検討した。

C 研究結果=①プラスチック添加剤についての安全性の情報と、各業界における自主規格からの化学物質の使用実態を併せて考えるときに、現在の食品包装材料はいずれも諸外国食品包装材料として使用されて安全性が高いと考えられる。最近、「内分泌かく乱作用」という問題が提起され、それらを考える時、いくつかの物質については再考を要する（フタル酸エステル、アルキルフェノール、ビスフェノールA）。

②ペット容器の再生で、メカニカルリサイクル3方法とケミカルリサイクル1方法の4方法によって再生処理したペット樹脂を食品容器として再成形した場合に、安全に用いることが出来るかを検討したところ、表1に示すような結果を得た。また、代理汚染物質に依っての再生処理試験においては、いずれの再生処理方法で得られた試験容器からも代理汚染物質の溶出は認められなかった。

D 考察=①プラスチック構成化学物質については、各関連業界で示している自主規格に載せられているもので、自主規格が世界諸国で使用されている化学物質を採用していることから、安全性は高いと考えられる。

②ペット容器の再生については、再生処理の4方法によって試験品を作成して、再使用についての安全性を検討したところ、いずれの方法も食品衛生法の規格に合格し、また汚染物についても、再生処理を施した材質中からは溶出が認められていないことから、今回検討した再生処理方法を用いれば、食品容器として再使用が出来ると判断される。

ただし、シート方式の場合、水に不溶の高沸点（不揮発性）の物質は材質中に僅かに残存し、油性食品に長期接触するときに極くわずかであるが移行する。しかしながら、トレーの使用実態から見て、食品と接触する条件によってはその量は検出できないほど微量で、FDAで示す量（閾値）よりはるかに小さく、衛生上、安全性に何ら問題がないと考えられる。

結論＝①食品包装材料に使用されている化学物質はいずれも世界各国で使用が認められているものであり、現状においては食品衛生上安全であるといえる。ただ、「内分泌かく乱作用」という問題については、現今、騒がれてはいるが確証のないことから、容器包装関連化学物質中にはビスフェノールA、フタル酸エステル類数種などが疑いを持たれている。

② ペット容器の再生品について、食品衛生上、安全性で問題があるかを検討した結果、表1に示すように、代理汚染物質の食品擬似溶媒（水、4%酢酸）への移行は見られず、食品衛生法のペット個別規格にも十分に合格していた。

これらのことから、回収したペット容器を今回のような処理方法を用いて再生すれば、食品衛生上安全な容器となることが結論として得られた。

表1 再生容器の溶出試験結果

①代理汚染物質試験

A : ビューラー社方式 B : 三井ホソカワ方式

C : アイエス社方式 D : シート方式

ND(不検出): 0.5PPb, ただし、トリクロロエタンは5ppb

②食品衛生法規格試験

ND (不検出) : アンチモン 0.05ppm ゲルマニウム 0.1ppm

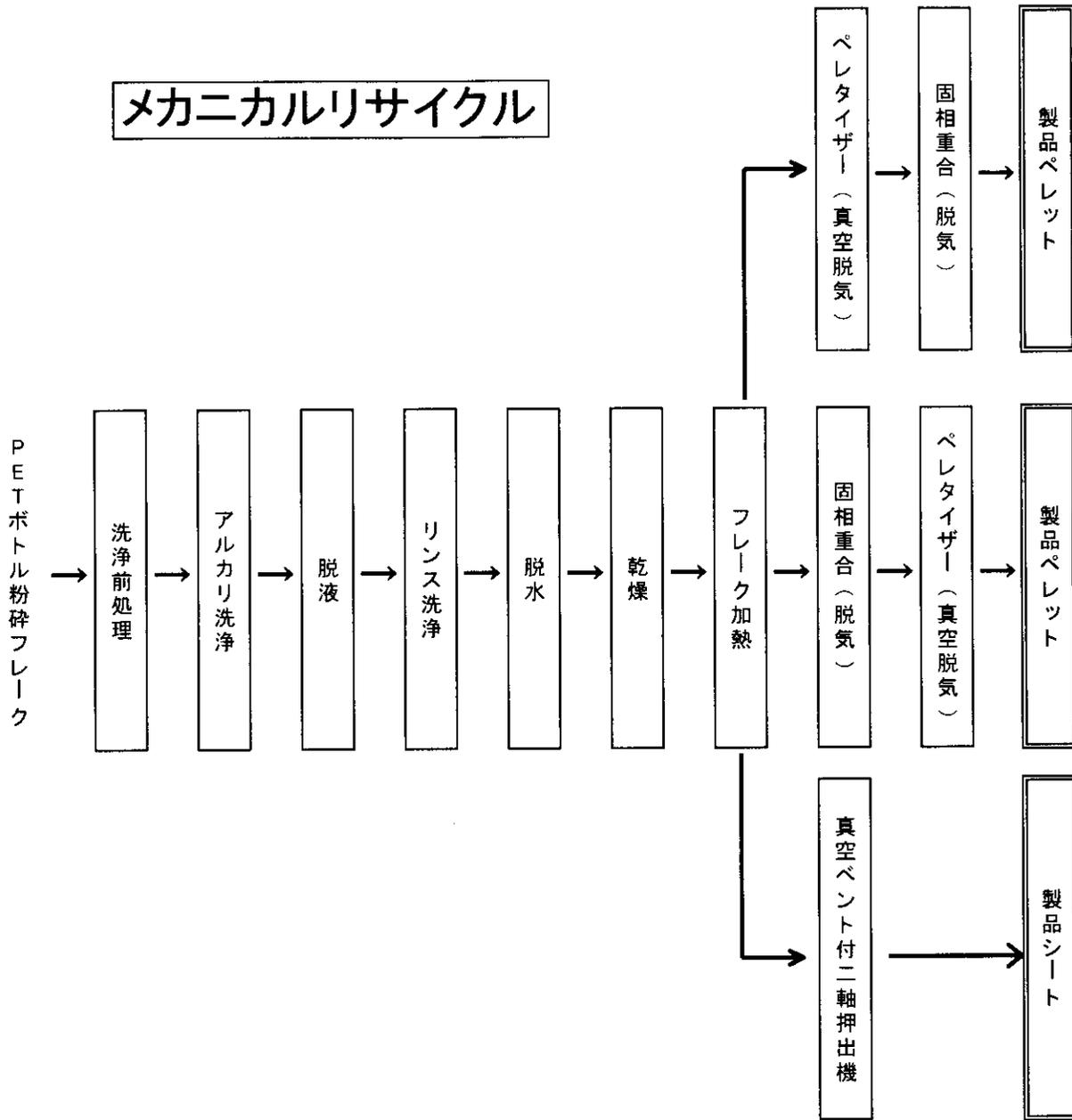
蒸発残留物は蒸留水、4%酢酸、20%エタノールを溶媒とした。

代理汚染物質試験				
試験品	A	B	C	D
トリクロロエタン	ND	ND	ND	ND
クロロベンゼン	ND	ND	ND	ND
トルエン	ND	ND	ND	ND
フェニルシクロヘキサン	ND	ND	ND	ND
ステアリン酸メチル	ND	ND	ND	ND
ベンゾフェノン	ND	ND	ND	ND
食品衛生法規格試験				
試験品	A	B	C	D
アンチモン	ND	ND	ND	ND
ゲルマニウム	ND	ND	ND	ND
KMnO4消費量	< 2.5ppm	< 2.5ppm	< 2.5ppm	< 2.5ppm
蒸発残留物	< 5ppm	< 5ppm	< 5ppm	< 5ppm
重金属	< 0.5ppm	< 0.5ppm	< 0.5ppm	< 0.5ppm

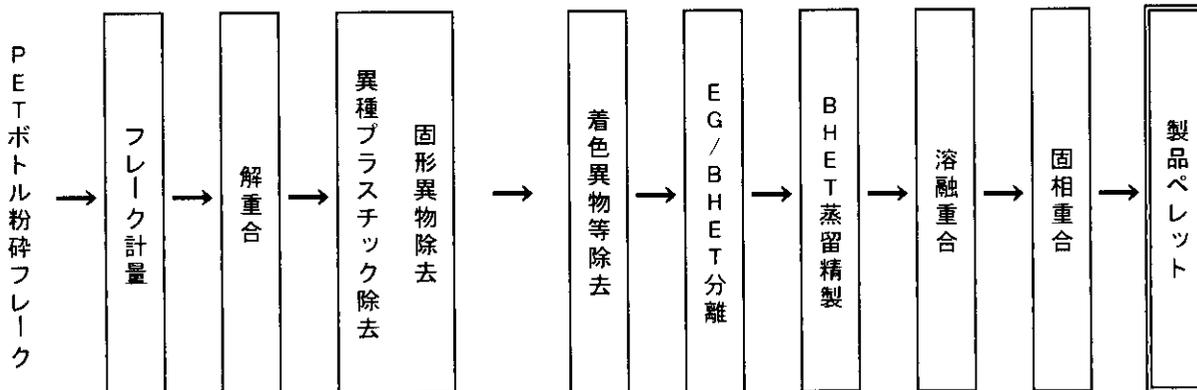
参考資料

平成10,11年度「食品用等関連化学物質の安全性確保に関する調査研究」報告書

メカニカルリサイクル



ケミカルリサイクル



食品包装等関連化学物質の
安全性確保に関する調査研究（Ⅱ）

再生PET容器の安全性についての研究（1）

分担研究者

辰濃 隆

（社）日本食品衛生協会

平成13年4月

様式 A (4)

厚生科学研究費補助金 (生活安全総合研究事業)
分担研究報告書

食品包装等関連化学物質の安全性確保に関する調査研究
再生PET容器の安全性についての研究 (1)

分担研究者 辰 濃 隆 (社) 日本食品衛生協会 技術参与

研究要旨 ポリエチレンテレフタレート (=ペット、またはPET) 製容器が清涼飲料・酒類・しょう油用として使用されているが、容器包装リサイクル法が定められて、それらの回収が義務付けられた。そして、容器の回収率が高まるにつれて、それらの再生用途が問題となってきている。ところで、諸外国でも同じような事態が起こりつつあり、その対策として、食品容器として使用した回収品を何らかの処理を施して、もう一度食品を充填する容器にという方向が検討実施されつつある。

我が国でも、それらの情報をもとに、実際に汚染させた容器を洗浄や化学分解によって汚染物質を除き、食品衛生上安全に使用できるかを検討した。検討方法はペット容器を細片化し特殊な洗浄によって汚染物質を除くメカニカルリサイクルと、同じく細片化したペットを化学的に分解して得られる物質 (モノマー) を再重合させペット樹脂に戻すケミカルリサイクルによって得られる容器を食品衛生法、及び米国FDAで再生ペットの指標としている値を参考にして安全性を検討した。その結果、いずれの方法でも食品衛生上の安全性の面では何ら問題がないと判断した。

A 研究目的

容器包装リサイクル法によって回収されたペット容器の再利用は、現在のところ繊維・シート主体であるが、今後回収量が増加するに備えて、新しい用途開発が検討されている。昨年度、諸外国での再生方法を調査したが、その中で食品容器を再び食品容器として使用することが検討されているところから、本報告でも調査した方法のうちから、数種の再生処理方法を選び、食品容器として使用する場合の食品衛生上の安全性を検討することとした。

B 研究方法

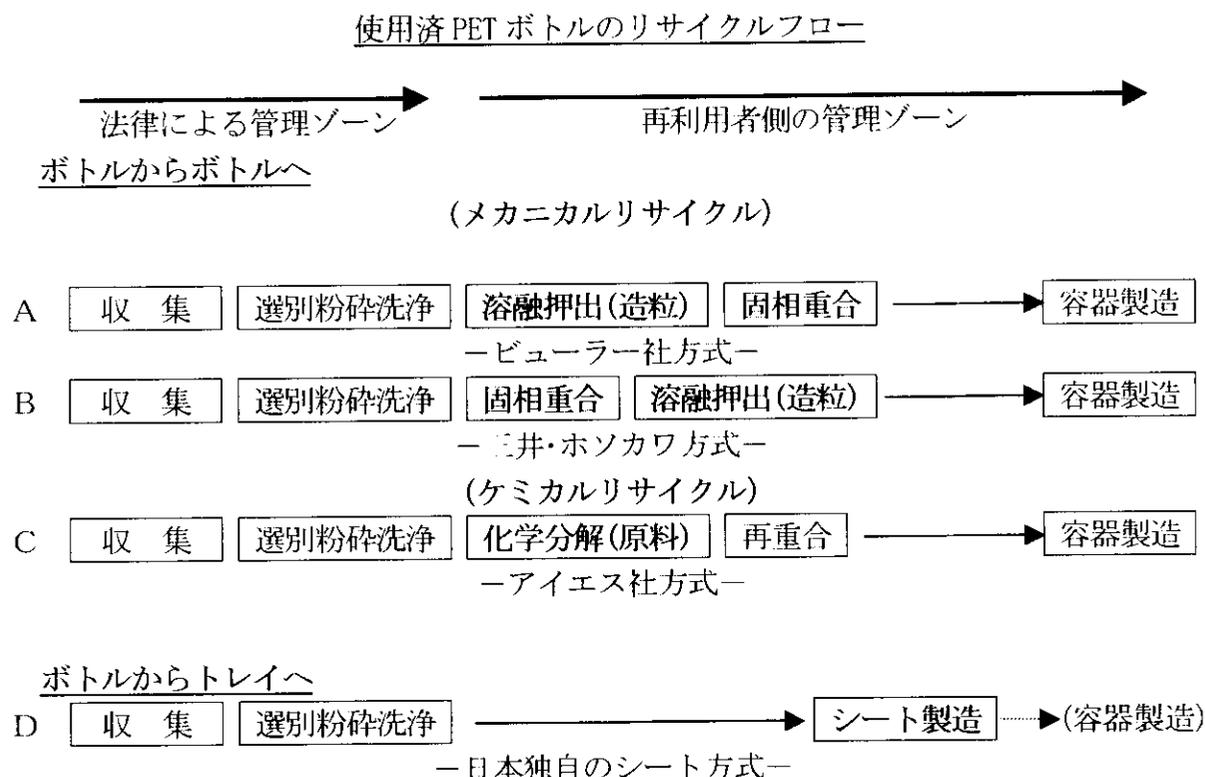
食品容器に再使用する方法には、欧米で行われているペット容器を分別回収・洗浄・細片化し、得られるフレークを超洗浄方法により汚染物質を除く方法 (メカニカルリサイクル) とペット容器をモノマーまで分解し、精

製した後、再重合させてペット樹脂に戻す方法 (ケミカルリサイクル) がある。これらの処理方法によって得られる再生原料で容器 (ボトル) またシートを製造し、食品疑似溶媒を用いての溶出物質の有無を検討する。検討したメカニカルリサイクルは、固相重合を行うビューラー社方式と三井・ホソカワ方式、再生フレークからシートを直接成形するシート方式の3通りである。ケミカルリサイクルは、国内のアイエス社方式で検証した (図1)。

1 汚染フレークの調製

回収されたPET容器はどのようなものが汚染されているか判断としないことから、通常は家庭で充填されるであろう農薬・有機溶媒などを取り上げることが多い。また、充填食品の成分 (精油や色素類) が吸収されていることもあり、汚染物質の性質は種々雑多で

(図1)



注) A, B, C, Dが本研究で検証した新しく改良されたシステムである。

ある。ところで、農薬や危険物質をPETフレックに汚染させることは試験環境に種々問題を生ずることから、代理汚染物質によって試験することを計画した。代理汚染物質には揮発性、極性の有無で代表的な化合物を選択した(表1)。また、試料の初期汚染濃度は、米国FDAの推奨する1000ppmの苛酷条件に準じた。

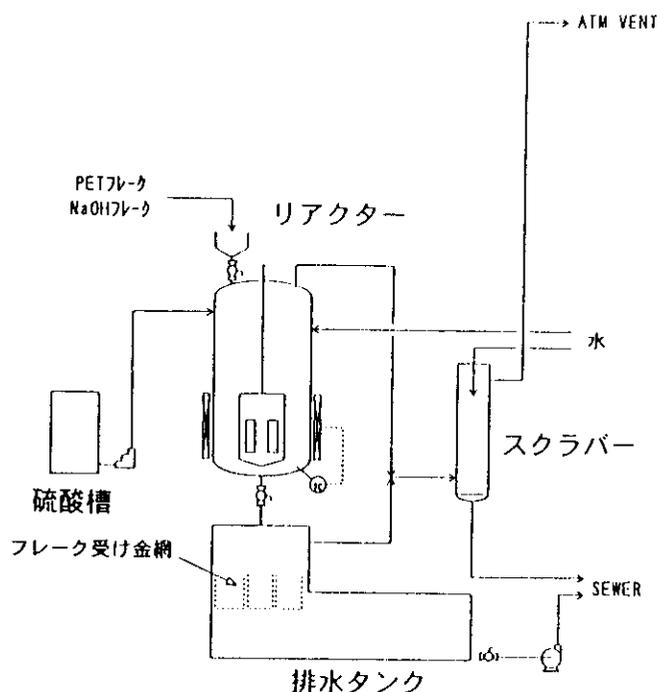
選択した上記汚染物質を各50mlまたは50gを採り混合する。この混合液をペットフレック5kgに混合し、マスターバッチとする。このマスターバッチを汚染されていない

ペットフレック50kgに均一に混ぜ、ステンレス密閉容器に入れて、一日一回攪拌し、50℃で7日間放置した。次にこの汚染フレックをアルカリで洗浄する。洗浄は図2に示す装置で行った。洗浄方法は、上記で調製した汚染フレック13.75kgにNaOH3.71kg、水120Lを加え、90℃で20分間、攪拌(134rpm)したのち、ドラム内で120kgの水で2回水洗する。さらに5分間シャワー洗浄を施す。ついで、フレックを70℃で20時間、空気乾燥する。

(表1)

汚染物質	特性	種類	沸点
トルエン	非極性 揮発性	芳香族炭化水素	111℃
クロロベンゼン	極性 揮発性	塩素系芳香族炭化水素	130℃
トリクロロエタン	極性 揮発性	塩素系炭化水素	74℃
ベンゾフェノン	極性 不揮発性	ケトン類	305℃
フェニルシクロヘキサン	非極性 不揮発性	芳香族炭化水素	239℃
ステアリン酸メチル	極性 不揮発性	エステル類	442℃

(図 2)



汚染物質の材質中残存量の測定

a 試験溶液の調製

試験フレイク 0.4g を 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパノール 1ml を加えて 1 昼夜放置して溶解させる。さらに、ヘキサン 18ml 及びイソプロパノール 1ml を加え、その上澄を適宜希釈して試験溶液とする。汚染物質の標準液は各々の標準物質をヘキサンに溶かして、0.05~0.1 μ g/ml の溶液を作る。

b 代理汚染物質（残存量）の測定

代理汚染物質の測定は GC/MS で測定する。測定条件は次の通り。

カラム：TC/wax 0.25mm 径，長さ 30m
膜厚 25 μ m

注入方法：スプリット (1:20)

イオン源温度：230 $^{\circ}$ C

キャリアーガス流量：He 1.0ml/min

イオン化電圧：70eV

イオン化法：EI

検出限界：1ppm、ただし

トリクロロエタン：0.1ppm

設定質量数	定量イオン (m/z)	確認イオン (m/z)
1,1,1-トリクロロエタン	99	97
トルエン	92	91
クロロベンゼン	114	112
フェニルシクロヘキサン	160	117
ステアリン酸メチル	298	255
ベンゾフェノン	182	105

測定結果（材質中の残存量）

付属の“ボトルツウボトル”の報告書によれば、最終容器での各汚染物質の残存量は表 2

の通りであり、“ボトルツウトレイ”の報告書によれば、シートでの残存量は同じく表 2 の通りである。

全工程後の汚染物質残存量 [ppm]

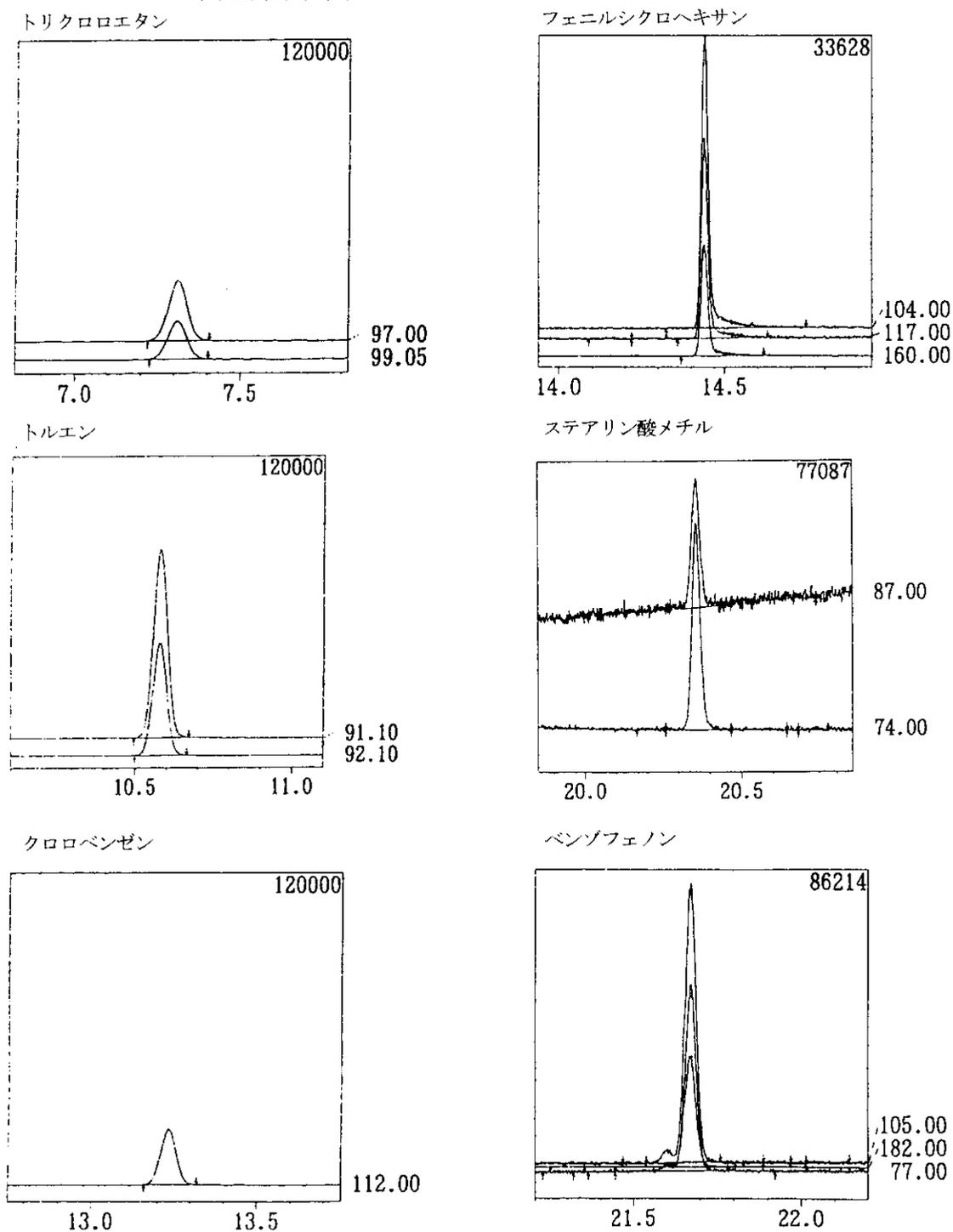
(表 2)

	トリクロロエタン	トルエン	クロロベンゼン	フェニルシクロヘキサン	ステアリン酸メチル	ベンゾフェノン
Aビューラー社方式	0.1>	0.1>	0.1>	0.4	0.6	0.6
B三井ホリカ方式	0.1>	0.1>	0.1>	0.2	0.4	0.7
Cアイエス方式	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>
Dシート方式	1.0>	0.75	1.25	4.85	7.2	20

注) A,B,Cは最終容器(ボトル)における数値、Dはシートにおける数値である。

代理汚染物質のガスクロマトグラム (検出器: 質量分析計)

(図 3)



2. 汚染フレークの洗浄処理

1) ビューラー社方式による試料の調製 (メカニカルリサイクル)

汚染フレークをアルカリ洗浄後、1 2 軸のスクリー式押出機の脱気で揮発性物質を、スクリーンで固形異物を除去し、更に高温下窒素気流中で固相重合と汚染物質の除去を行う。

洗浄フレークのペレット化工程

スクリー回転：290rpm、180kg/h

結晶化条件：窒素ガス温度 175°C の雰囲気
で 30 分間乾燥。

固相重合条件：結晶化後、窒素ガス温度を 215°C に昇温、10 時間の固相重合を行った。

冷却：固相重合後、50~60°C 程度まで冷却した。

2) 三井・ホソカワ方式による試料の調製

‘99 年度の新エネルギー・新技術総合開発機構の一環として検討された「三井化学エンジニアリング株式会社・ホソカワミクロン株式会社」の方法である。

汚染フレークをアルカリ洗浄後、高温下、窒素気流中で固相重合と汚染物質を除き、押出工程の熔融濾過で固形異物分を除く。この方法の特徴は、先にフレーク状で固相重合を行う点である。

汚染フレークを次の条件下で固相重合を行う。

重合時間：7 時間

窒素流量・温度：10Nm³/h/205°C

圧力：大気圧

熔融、脱気、濾過：固相重合したフレークをペレタイザーでペレット化する。途中 2ヶ所で真空脱気を行い、揮発性物質を除去する。また、熔融物をフィルター (200mesh) 濾過して、異物を除去し、冷却後、試験用試料を得る。

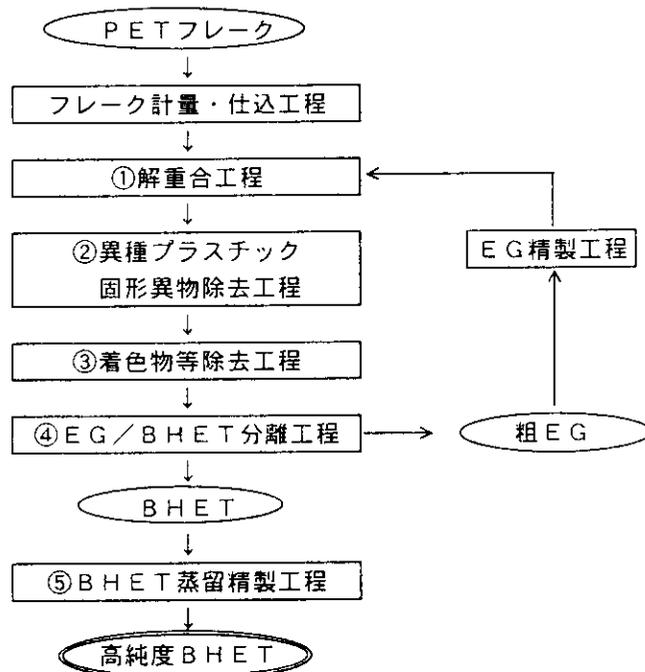
3) ケミカルリサイクルによる試料の調製
メカニカルリサイクルと同様に汚染処理をし、洗浄はしない試料を、エチレングリコールと共に高温下でビスヒドロキシエチルテレフタレート (BHET) に分解する。この溶液を蒸留して、目的物の蒸留温度区分を採取する。得られる蒸留分 (BHET) を重合させて、ポリエチレンテレフタレート (PET) とし、この樹脂からボトルを成形して、溶出試験用の試料とする (図 4)。

4) シート方式による試料の調製

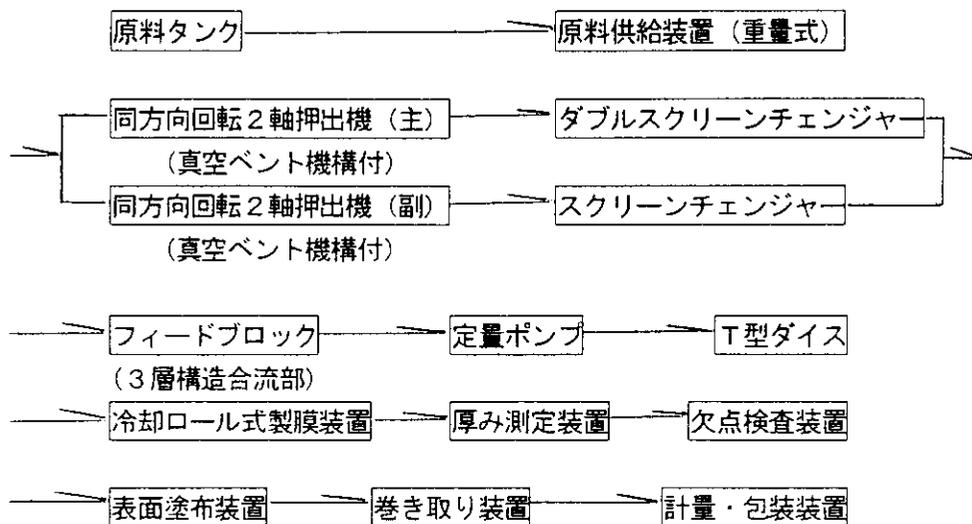
メカニカルリサイクルの一つの方法として、回収したボトルを細片化し、アルカリ洗浄後、乾燥したフレーク状の原料を我が国独特の真空ベント装置付 2 軸押出機でシートに成形加工し、次に熱成形でトレイなどの容器を作るシステムがあり、既にわが国では実用化されて、大量に生産供給されている。そこで、この方式の場合は、図 5 に示すような工程で試料シートを作成した。1000ppm レベルの強制汚染の試料フレークを再生フレーク (未汚染品) で 10 倍、20 倍、40 倍に希釈して、初期汚染濃度 100, 50, 25ppm を想定したシートを作成して、溶出試験を実施した。

3. ボトルの成形法

容器の成形は、試験用試料と未使用樹脂を 3 : 7 で混合して、水分 50ppm 以下になるように除湿式乾燥機 (135°C、2.5 時間以上) を用いて水分を除去する。この混合ペレットを用いて、280~300°C でプリフォームを成形し、急速に 100°C 以下まで冷却する。耐熱性ボトルの成形では得られたプリフォームの口元を加熱白化させた後、90~130°C で加熱し、延伸ブロー法によりボトルを得る。



(図4)



(図5)

4. 代理汚染物質の溶出試験

代理汚染物質が溶出試験用試料から溶出するか否かを試験する。試験方法は汚染試料の測定法に同じ次の通りである。

1) 溶出試験溶液の調製

溶出試験用試料 500ml 容器またはシートを短冊状に切断し、食品擬似溶媒（水、4%酢酸、20%エタノール）中に入れて、40℃で2週間放置する。この溶液を用いて下記の試験を行い、各代理汚染物質の溶出量を測定する。試験片と溶媒の比率は、表面積 1cm²当たり 2ml とする。

2) 測定方法

トリクロロエタン、クロロベンゼン、トルエンの3物質についてはヘッドスペース法を用いて定量する。

測定方法は次の通りである。

溶出液10mlを20ml容ヘッドスペースバイアルに採り、塩化ナトリウム3gおよび内部標準（p-ブロモフルオロベンゼン）125ngを添加する。密栓し、塩化ナトリウムを溶解した後、ヘッドスペース・ガスクロマトグラフ質量分析を行う。

[ヘッドスペースサンプラー操作条件]
 オープン温度および時間：60°C、30min
 トランスファーライン温度：150°C
 ニードル温度：120°C
 加圧時間：3min
 サンプリング時間：0.15min
 キャリアーガス[圧力]：ヘリウム(150kPa)

[ガスクロマトグラフ-質量分析計操作条件]
 カラム：Aquatic ϕ 0.32mm \times 60m
 (膜厚：1 μ m)
 カラム温度：35°C (2min 保持) 10°C/min
 昇温-100°C-5°C/min 昇温-200°C保持
 (1min)
 注入口温度：120°C
 インターフェース温度：220°C
 イオン化法：EI
 イオン化電圧：70eV
 設定質量数：

	定量イオン	確認イオン
トルエン	91.10m/z	92.10m/z
クロロベンゼン	112.00	77.00
トリクロロエタン	97.00	99.05

フェニルシクロヘキサン、ステアリン酸メチル、ベンゾフェノンの3物質については、ガスクロマトグラフ質量分析法で次の測定条件で定量する。溶出液 100ml にジクロロメタン 5ml を加え、振とう抽出する。ただし、50%エタノールの場合は水 50ml を加えた後、ジクロロメタン 5ml を加え、振とう抽出する。静置後、ジクロロメタン層を分取し、水層にさらにジクロロメタン 5ml を加えて振とう抽出する。2回のジクロロメタン抽出液を合わせ、窒素気流中で 1ml まで濃縮し、ガスクロマトグラフ-質量分析を行う。

[ガスクロマトグラフ-質量分析計操作条件]
 カラム：DB-WAX ϕ 0.25mm \times 60m
 (膜厚：0.25 μ m)
 カラム温度：40°C (3min 保持) 15°C/min
 昇温-250°C (8min 保持)
 注入方法：スプリットレス
 注入口温度：280°C
 インターフェース温度：280°C
 イオン化法：EI
 イオン化電圧：70eV
 設定質量数：定量イオン 確認イオン
 フェニルシクロヘキサン
 104.00 m/z 117.00 m/z
 ステアリン酸メチル
 74.00 87.00
 ベンゾフェノン
 182.00 105.00

検出限界:0.5ppb、トリクロロエタン:5ppb

C. 試験結果 (表3-1~4)

溶出試験の結果は、次に示す表3-1~4-4の通りである。

用いた試料は、次の4種類である。

- 容器A：ビューラー社方式 (メカニカルリサイクル)
- 容器B：三井・ホソカワ方式 (メカニカルリサイクル)
- 容器C：アイエス方式 (ケミカルリサイクル)
- シートD：シート方式

用いた代理汚染物質は次の6物質である。

代理汚染物質：

- 1 トリクロロエタン
- 2 クロロベンゼン
- 3 トルエン
- 4 フェニルシクロヘキサン
- 5 ステアリン酸メチル
- 6 ベンゾフェノン