

<その3> 電子レンジ対応 PET ボトルの安全性に関する検証

研究協力者	阿部 裕	国立医薬品食品衛生研究所
研究協力者	山口 未来	国立医薬品食品衛生研究所
研究協力者	片岡 洋平	国立医薬品食品衛生研究所
研究代表者	六鹿 元雄	国立医薬品食品衛生研究所

A. 研究目的

電子レンジが広く普及したことにより、コンビニエンスストアやスーパーマーケットなどでは、電子レンジを利用してその場で温める食べる、または持ち帰って温めて食べる商品などの種類が大幅に増えている。例えば最近では、電子レンジで加温することができるポリエチレンテレフタレート製ボトル（電子レンジ対応 PET ボトル）入りの飲料がコンビニやスーパーマーケットなどで販売されるようになった。本製品に使用されている PET ボトルは、販売元ホームページによると、100%リサイクル PET 樹脂を使用しており、食品接触面にはガスバリア性を高めるため炭素膜をコーティングしていると説明されている。

PET ボトルには製造時に使用する触媒に由来する無機物や、原料のモノマー類、副生成物や分解物である PET オリゴマー類、ホルムアルデヒド (FA)、アセトアルデヒド (AA)、揮発性成分などが残存しており、長期間保存された場合、これらの化合物の一部が飲料に移行する可能性がある¹⁻⁴⁾。尾崎らは食品用 PET ボトルから溶出する化学物質の摂取量推定に関する研究の中で、食品接触面が炭素膜でコーティングされていたボトルでは、いずれの化合物もほとんど食品へ移行しなかったが、半年以上の長期保存において、微量の FA と AA が移行することを報告している⁵⁾。

電子レンジは、マイクロ波を照射して

食品などに含まれる水分子を振動させることにより発熱させる電化製品である。500W の電子レンジで 1 分間マイクロ波を照射すると、100 mL の水を 100°C 近くまで急速に加熱することができるが、耐熱性 PET ボトルの耐熱温度は 85°C 程度であるため、市販の電子レンジ対応 PET ボトル製品では、飲料の温度が 50~60°C となるワット数と時間が記載されている。そのため、通常の使用では耐熱温度を超えることはなく、ボトルの変形や破裂は発生しない。

一方、合成樹脂のポリマー構造に対するマイクロ波の直接的な影響や電子レンジ加温における製品に含有される化合物の溶出挙動に関しては十分な検証が行われていない。そこで本研究では、マイクロ波によるポリマー構造の変化の有無、並びに電子レンジ加温を含む種々の加温条件における化合物の溶出量を比較し、電子レンジ対応 PET ボトルの安全性について検証した。

B. 研究方法

1. 試料

電子レンジ対応 PET ボトル: 内容量 345 mL のもの。販売元より提供された未使用品を用いた。

2. 試薬等

1) 試薬

水: 特に記載のない場合は、オルガノ社

製ピューリック^ωで製造した超純水を用いた。

ジクロロメタン：残留農薬・PCB試験用、
ギ酸：LC/MS用、純度約99%、1 mol/Lギ酸アンモニウム溶液：HPLC用、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン（DNPH）：特級（水分含量約50%）、リン酸：特級、純度>99.7%、FA標準原液：1000 μg/mLメタノール溶液、AA標準原液：1000 μg/mLメタノール溶液、硝酸（1.42）：超微量分析用、以上富士フイルム和光純薬株式会社製

アセトン：残留農薬・PCB分析用、酢酸：精密分析用、純度>99.9%、以上シグマアルドリッチジャパン製

メタノール、アセトニトリル：LC/MS用、純度>99.8%、ヘキサフルオロ-2-プロパノール（HFIP）：HPLC用、以上関東化学株式会社製

蒸留水：HPLC用、ナカライテスク株式会社製

2) 標準品

FA標準原液：1000 μg/mLメタノール溶液、AA標準原液：1000 μg/mLメタノール溶液、以上富士フイルム和光純薬株式会社製

Ge標準原液、Sb標準原液、ガリウム（Ga）標準原液、インジウム（In）標準原液：1000 mg/L ICP用、以上シグマアルドリッチジャパン製

その他の標準品の化合物名、CAS No.、販売元などの情報は表1にまとめた。

3) 標準原液および標準溶液

Ge・Sb混合標準溶液（硝酸または酢酸）：Ge標準原液およびSb標準原液を各0.5 mLとり、硝酸または酢酸を0.5 mL加え、水で50 mLに定容したもの（Ge、Sb：各10 mg/L）。

検量線用 Ge・Sb 混合標準溶液（硝酸または酢酸）：10 mg/L Ge・Sb 混合標準溶液

を2.5 mLとり、硝酸または酢酸を0.5 mL加え、水で50 mLに定容したもの（Ge、Sb：各0.5 mg/L）。

Ga・In混合内部標準溶液（硝酸または酢酸）：Ga標準原液およびIn標準原液を各0.25 mLとり、硝酸または酢酸を0.5 mL加え、水で50 mLに定容したもの（Ga、In：5 mg/L）

FA・AA混合標準溶液：FA標準原液（1000 μg/mL）およびAA標準原液（1000 μg/mL）をそれぞれ1 mLとり、アセトニトリルを加え10 mLに定容したもの（FA、AA：各100 μg/mL）。

検量線用 FA・AA 混合標準溶液：FA・AA 混合標準溶液を蒸留水で希釈して1~20 μg/mLとしたもの。

モノマー類標準原液：DEG、BD、DHETP および DMTP をそれぞれ10 mgとり、アセトンを加えそれぞれ10 mLに定容したもの（各1000 μg/mL）。

モノマー類混合標準溶液：DEG、BD、DHETP および DMTP 標準原液をそれぞれ1 mLを合わせ、アセトンを加え10 mLに定容したもの（各100 μg/mL）。

検量線用モノマー類混合標準溶液：モノマー類混合標準溶液を0.1%ギ酸0.1 mMギ酸アンモニウム5%水含有アセトニトリルで希釈して1~1000 ng/mLとしたもの。

3. 装置

電子レンジ：業務用（温度センサーを挿入できるように上部に4カ所穴あけ加工済みのもの）、NE-1802（パナソニック株式会社製）

恒温槽：ST-120（エスベック株式会社製）

蛍光式光ファイバー温度計：AMOTH FL-2000（安立計器株式会社製）

誘導結合プラズマ-質量分析計（ICP-MS）：7800 ICP-MS（Agilent Technologies）

表 1 本研究に用いた標準品の情報

化合物名 (化学名)	CAS No. (略号・製品名等)	販売元 ^{*1}	純度 ^{*2}	保持時間 (min) ^{*4,*5}	UPLC-MS/MS ^{*3}					定量下限
					Cone energy (V)	Precursor ion (m/z)	Collision energy (V)	Product ion (m/z)		
ホルムアルデヒド	FA	50-0-0	A	1000 µg/mL	3.52	20	209	6	151	5 ng/mL
						20	209	10	163	
アセトアルデヒド	AA	75-07-0	A	1000 µg/mL	5.17	20	223	10	163	5 ng/mL
						20	223	8	151	
ジエチレングリコール	DEG	111-46-6	B	> 99.5%	3.04	20	107	6	89	5 ng/mL
						20	107	9	63	
1,4-ブタンジオール	BD	110-63-4	B	> 99.0%	3.42	10	91	3	73	5 ng/mL
						10	91	6	55	
テレフタル酸ビス(ヒドロキシエチル)	DHETP	959-26-2	B	> 85.0%	9.34	20	255	18	193	5 ng/mL
						20	255	18	149	
テレフタル酸ジメチル	DMTP	120-61-6	B	> 99.0%	10.80	25	195	9	105	500 ng/mL
						25	195	9	151	

^{*1}A: 関東化学株式会社、B: 東京化成工業株式会社

^{*2} FA および AA についてはメタノール溶液として販売されているものを用いたため濃度を示した。

^{*3} 上段は定量に、下段は確認に用いたトランジション

^{*4} FA および AA については、DNPH 誘導化体の情報

^{*5} 「FA&AA」と「DEG~DMTP」で測定条件が異なる。

社製)

超高速液体クロマトグラフ-タンデム質量分析計 (UPLC-MS/MS) : UPLC H-class plus, Xevo TQD (日本ウォーターズ株式会社製)

熱分解装置 (PY) : マルチショットパイロライザー EGA/PY-3030D (フロンティア・ラボ株式会社製)

大気圧ガスクロマトグラフ-四重極飛行時間型質量分析計 (APGC-QTOFMS) : 7890 GC (Agilent Technologies 社製), Xevo G2-XS QTOF (日本ウォーターズ株式会社製)

UPLC-QTOFMS : UPLC H-class plus, Xevo G2-XS QTOF (日本ウォーターズ株式会社製)

4. 試験溶液の調製

1) ポリマー分析

5 mm 角に切断した試料をガラス製時計皿に採り、電子レンジに入れ 500W で 1 分間マイクロ波を照射した。室温で放冷後、同様の操作をさらにもう 1 回繰り返し、計 2 回マイクロ波を照射した (500W・1 分間×2 回)。

試料またはマイクロ波処理後の試料 0.2 g を 10 mL 容メスフラスコにそれぞれ精密に量りとり、HFIP を約 9 mL 加えた。室温で一晩放置し試料を溶解させたのち、HFIP を加え 10 mL に定容した。この溶液をジクロロメタンで 100 倍に希釈したものを試験溶液とした。

2) 溶出試験

① 規格基準による溶出

試料に、あらかじめ 60°C で加温した浸出用液 (水または 4% 酢酸) 345 mL を入れ、水浴を用いて 60°C・30 分間加温して得られた溶液を試験溶液とした。

② 電子レンジ加温による溶出

試料に水 345 mL を入れ、電子レンジで 500W・1 分 50 秒間加温して得られた溶液を試験溶液とした。

③ 長期間加温による溶出

試料に水 345 mL を入れ、55°C に設定した恒温槽内に 2 週間静置して得られた溶液を試験溶液とした。

5. 各化合物の測定

1) ポリマー

ポリマー分析用の試験溶液は PY-APGC-QTOFMS で測定した。測定条件は以下の通り。

試料量 : 5 μ L

PY 熱分解炉温度 : 600°C

カラム : DB-5MS (30 m×0.25 mm、膜厚 0.25 μ m、Agilent Technologies 社製)

オープン : 50°C (2 分間保持) → 20°C /分 昇温 → 320°C (26.5 分間保持)

キャリアーガス (流量) : N₂ (1 mL/min)

注入口温度 : 300°C

注入方式 : スプリット (スプリット比 100 : 1)

トランスファーライン温度 : 320°C

MS イオン源温度 : 150°C

Desolvation gas 流量 : 300 L/h

Cone gas 流量 : 140 L/h

2) Ge および Sb

① 測定溶液の調製

溶出試験において、浸出用液が 4% 酢酸の場合、試験溶液 10 mL に Ga・In 混合内部標準溶液 (酢酸) 0.1 mL を加え、測定溶液とした。

浸出用液が水の場合、試験溶液 10 mL に Ga・In 混合内部標準溶液 (硝酸) 0.1 mL を加え、測定溶液とした。

② 検量線用標準測定溶液の調製

検量線用 Ge・Sb 混合標準溶液 (硝酸または酢酸) を 0.1、0.25、0.5、0.75、1、2.5、

5 mL とり、それぞれに Ga・In 混合内部標準溶液（硝酸または酢酸）を 0.5 mL、硝酸を 0.5 mL 加えて、水で 50mL に定容したものを検量線用標準測定溶液とした（1、2.5、5、7.5、10、25、50 ng/mL）。また、Ga・In 混合内部標準溶液（硝酸または酢酸）0.5 mL に硝酸または酢酸を 0.5 mL を加えて、水で 50 mL に定容したものを 0 ng/mL の検量線用標準測定溶液とした。ただし、浸出用液が水の場合は硝酸、酢酸の場合は酢酸で調製したものをを用いた。

③ ICP-MS 測定条件

以下に示す条件以外は、測定前のチューニングにより最適化した。

プラズマガス：アルゴン（Ar）

コリジョンガス：ヘリウム（He）

測定モード：He モード（Ge、Ga）、No gas モード（Sb、In）

測定数：1 points/peak

積分時間：0.1 sec（各元素）

測定質量数：71（Ga）、72（Ge）、115（In）、121（Sb）

④ 定量

各測定溶液を ICP-MS に注入して測定を行い、得られた検量線用標準測定溶液の Ge に対する Ga、Sb に対する In の信号強度比と濃度の一次回帰線をそれぞれ求め、Ge および Sb の検量線を作成した。作成した検量線に測定溶液の Ge に対する Ga、Sb に対する In の信号強度比を内挿し、それぞれの分析値（定量値）を算出した。

3) FA および AA

阿部らの報告⁴⁾に準じて試験操作を行った。

① 測定溶液の調製（DNPH 誘導体化）

試験溶液 1 mL を 2 mL 容ガラスバイア

ルに採り、20%リン酸 20 μL、0.2% DNPH 溶液 50 μL を加え良く振り混ぜた後、室温で 20 分間静置した。得られた溶液を測定溶液とした。

② 検量線用標準測定溶液の調製

1~20 ng/mL の検量線用 FA&AA 混合標準溶液 1 mL をそれぞれ 2 mL 容ガラスバイアルに採り、① 測定溶液の調製と同様に操作した。得られた溶液を検量線用標準測定溶液とした。

③ UPLC-MS/MS 測定条件

カラム：InertSustain C18 columns（2.1×150 mm、2 μm、ジーエルサイエンス社製）

A 液：水

B 液：アセトニトリル

グラジエント：B 40%（3 分間保持）→ 5 分間 → B 60%（5 分間保持）→ 0.1 分間 → B 100%（2 分間保持）→ 0.1 分間 → B 40%（2 分間保持）

流速：0.3 mL/min

カラム温度：40°C

オートサンプラー温度：10°C

注入量：5 μL

イオン源温度：150°C

Desolvation gas 温度：500°C

Desolvation gas 流量：600 L/h

Cone gas 流量：50 L/h

定量イオン：表 1 に示した。

④ 定量

各測定溶液を UPLC-MS/MS に注入して測定を行った。検量線用標準測定溶液の FA 誘導化体および AA 誘導化体の定量イオンのピーク面積値と濃度との一次回帰線をそれぞれ求め、FA 誘導化体および AA 誘導化体の検量線を作成した。作成した検量線に試料測定溶液の FA 誘導化体および AA 誘導化体の定量イオンのピーク面積値を内挿し、それぞれの分析値（定量値）を算出した。

4) モノマー類

① UPLC-MS/MS 測定条件

カラム : TSKgel ODS-80TsQA (2 × 150mm、5 μm、東ソー株式会社)

A 液 : 0.1%ギ酸 1 mM ギ酸アンモニウム水溶液

B 液 : 0.1%ギ酸 1 mM ギ酸アンモニウム含有 MeOH

グラジエント : B 5% (3 分間保持) → 5 分間 → B 100% (10 分間保持) → 0.1 分間 → B 5% (3 分間保持)

流速 : 0.2 mL/min

カラム温度 : 40°C

オートサンプラー温度 : 20°C

注入量 : 10 μL

イオン源温度 : 150°C

Desolvation gas 温度 : 500°C

Desolvation gas 流量 : 500 L/h

Cone gas 流量 : 50 L/h

測定モード : MRM モード

定量イオン : 表 1 に示した。

② 定量

各測定溶液を UPLC-MS/MS に注入して測定を行った。各化合物の定量イオンのピーク面積値と濃度との一次回帰線をそれぞれ求め検量線を作成した。作成した検量線に試験溶液の各化合物の定量イオンのピーク面積値を内挿し、それぞれの分析値 (定量値) を算出した。

5) オリゴマー類

各測定溶液を UPLC-QTOFMS に注入して測定した。測定条件等は以下に示した。

カラム : MonoClad C18-HS (3 × 250 mm、ジーエルサイエンス株式会社)

グラジエント : B 80% (3 分間保持) → 17 分間 → B 100% (5 分間保持) → 0.1 分間 → B 80% (5 分間保持)

流速 0.3 mL/min

カラム温度 : 40°C

オートサンプラー温度 : 20°C

注入量 : 10 μL

イオン源温度 : 150°C

Desolvation gas 温度 : 500°C

Desolvation gas 流量 : 1000 L/h

Cone gas 流量 : 20 L/h

測定イオン : ポジティブモード

MS 測定範囲 (*m/z*) : 50-1200

上記以外の条件は 4) モノマー類と同じ。

C. 研究結果及び考察

1. ポリマーに対するマイクロ波の影響の確認

1) 分析方法の検討

マイクロ波照射により製品のポリマー構造に変化が生じるか否かを確認した。ポリマーの分析には PY-APGC-QTOFMS を用いた。本法は PY により合成樹脂を瞬間的に加熱することでポリマーをモノマーや部分構造物に熱分解し、APGC-QTOFMS により、これらを分離して検出する方法であり、ポリマー構造の判別のみならず、末端構造の同定や合成樹脂の劣化評価⁶⁻¹⁰⁾などにも使用されており、マイクロ波の影響による樹脂の構造変化の有無も比較できると期待された。

PY に必要な試料量は数十 μg 程度と微量であるため、試料の均質性と結果の再現性を考慮し、試料を HFIP に溶解し、これをジクロロメタンで希釈した溶液を装置に導入して分析した。

2) マイクロ波処理条件の検討

マイクロ波の影響を検証するための電子レンジの加熱条件を検討した。〈その 2 食品用器具・容器包装に使用される添加剤に対する電子レンジ使用時のマイクロ波の影響〉と同様に、電子レンジ加熱時における温度の影響を極力小さくす

るため、1回のマイクロ波照射（500W）の時間は最長で1分間とした。

また製品には、内容量が345 mLであった場合の電子レンジ加熱時間は1分50秒間と表示されていた。

したがって、本研究では1分間のマイクロ波照射を2回繰り返すこととした。すなわち、電子レンジで500W・1分間のマイクロ波を照射した後、電子レンジから取り出し、室温で放冷後、同様の操作をもう1回繰り返しマイクロ波処理とした。

3) マイクロ波処理によるパイログラムの比較

約5 mm 角に細切した試料を時計皿に入れマイクロ波処理した後、試験溶液を調製し、PY-APGC-QTOFMSで測定した。

得られたパイログラムのベースピークイオンクロマトグラム（BPIC、スペクト

ル上で最も強度の高いピーク強度のみを使用してプロットしたクロマトグラム）を図1に示した。検出されたピークについて、それらの精密質量とその精密質量から推定される元素組成および構造式を、Harataら⁹⁾、安藤ら¹¹⁾の報告、およびデータベース集¹²⁾と照らし合わせたところ、主要なピークはいずれもPETの熱分解物であった。代表的な構造を図2に示した。

また、マイクロ波処理を行っていない試料についても測定を行い、そのパイログラムと、ピーク面積値が大きい11本のピーク（PY10～PY11）のピーク面積値を比較した（表2）。その結果、パイログラムに明確な違いはみられず、ピーク面積値にも有意差は見られなかった（ $p > 0.05$ ）。したがって、マイクロ波を直接の要因とするポリマーの分解反応は生じていないと推定された。

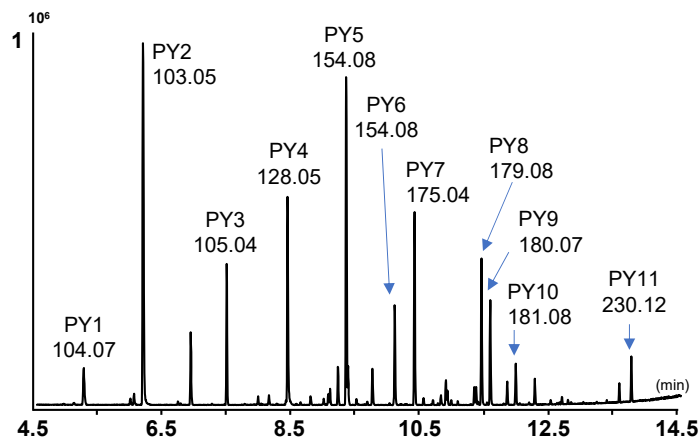


図1 試料のパイログラムのベースイオンクロマトグラム

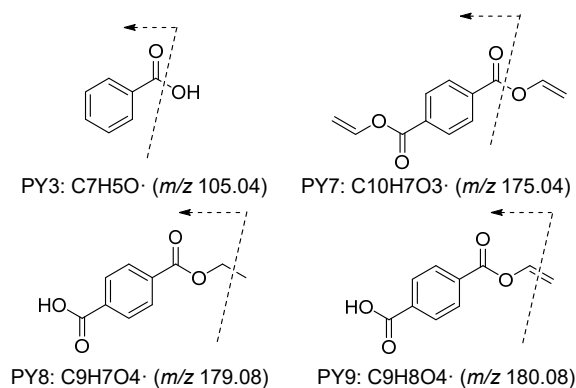


図2 推定された代表的なPETポリマー熱分解物の構造

表2 ポリマー熱分解物の比較

分解物	RT (min)	m/z	Mean ± SD
PY1	5.23	104.07	113 ± 31
PY2	6.15	103.05	113 ± 33
PY3	7.45	105.04	101 ± 8
PY4	8.39	128.05	102 ± 29
PY5	9.31	154.08	91 ± 8
PY6	10.06	147.05	108 ± 14
PY7	10.37	175.04	105 ± 8
PY8	11.41	179.08	114 ± 27
PY9	11.54	180.06	103 ± 13
PY10	11.94	181.08	93 ± 9
PY11	13.75	230.12	97 ± 15

数値は各化合物の定量イオンにおけるマイクロ波未処理の面積値を100としたときのマイクロ波処理の面積値を相対値で示したもの(%, n=3)

2. 加熱、加温条件による溶出試験

1) 対象物質の選択

食品衛生法ではポリエチレンテレフタレートを主成分とする合成樹脂製の器具又は容器包装に対して、Ge および Sb の溶出量に規格を設定している。これは、PETの製造時に触媒として使用されるGe化合物やSb化合物の食品へ移行量を制限するためである。また、PETには反応時の副生成物や分解物であるFAやAA、ならびにモノマー類および環状または直鎖状のオリゴマー類が残存し、これらが食品に移行することがある^{4,5,13-17)}。そこで本研究では、Ge、Sb、FA、AA、モノマー類およびオリゴマー類を対象として溶出量を測定した。

モノマー類は、尾崎らの報告で検出されたPETの原料モノマーであるジエチレングリコール(EG)、1,4-ブタンジオール(BD)、テレフタル酸ビスヒドロキシエチル(DHETP)およびテレフタル酸ジメ

チル(DMTP)を対象とした(図3)。

オリゴマー類については、Ubedaら¹³⁾の方法を参考にして、試料中に含有されるオリゴマー類をあらかじめ推定した。すなわち、試料をHFIPに溶解したのち、貧溶媒であるメタノールを加え、さらに冷却して樹脂を析出させた。次に遠心分離を行い、析出したポリマーと上清とに分け、上清をUPLC-QTOFMSで測定した。得られたクロマトグラムのBPICを図4に示した。検出したピークの精密質量とKim¹⁵⁾やBrenzら¹⁷⁾の報告から、これらはタイプ1、タイプ2およびタイプ3の環状オリゴマー類と直鎖状オリゴマー類であると推定された。なお、タイプ1はテレフタル酸(TPA)とエチレングリコール(EG)の環状オリゴマーで、タイプ2はタイプ1の1分子のEGがDEGに置き換わった環状オリゴマー、タイプ3はタイプ1のEGが全てDEGに置き換わった環状オリゴマーである。本研究では、これらのうち、タイプ1の環状3量体(1stCyTri)、環状4量体(1stCyTetra)および環状5量体(1stCyPenta)、タイプ2の環状2量体(2ndCyDi)、環状3量体(2ndCyTri)および環状4量体(2ndCyTetra)、タイプ3の環状2量体(3rdCyDi)と推定された環状オリゴマー7種と、TPA、EG、TPAの順で結合し、両側のカルボン酸にメチル基が結合したMe-TPA-EG-TPA-Me(Liner1)と、TPA、EG、TPA、EG、TPA、ネオペンチルグリコール(NPG)の順で結合したTPA-EG-TPA-EG-TPA-NPG(Liner2)と推定された直鎖状オリゴマー2種の計9種のオリゴマーを測定対象とした。代表的な構造を図5に示した。

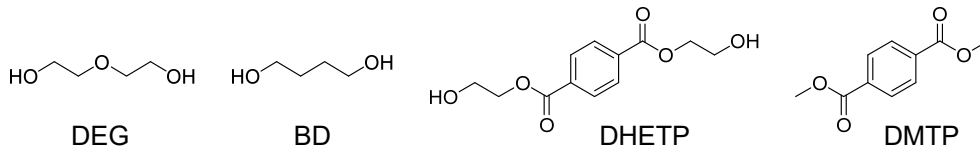


図3 測定対象としたモノマー類の構造

DEG：ジエチレングリコール、BD：1,4-ブタンジオール、
DHETP：テレフタル酸ビスヒドロキシエチル、DMTP：テレフタル酸ジメチル

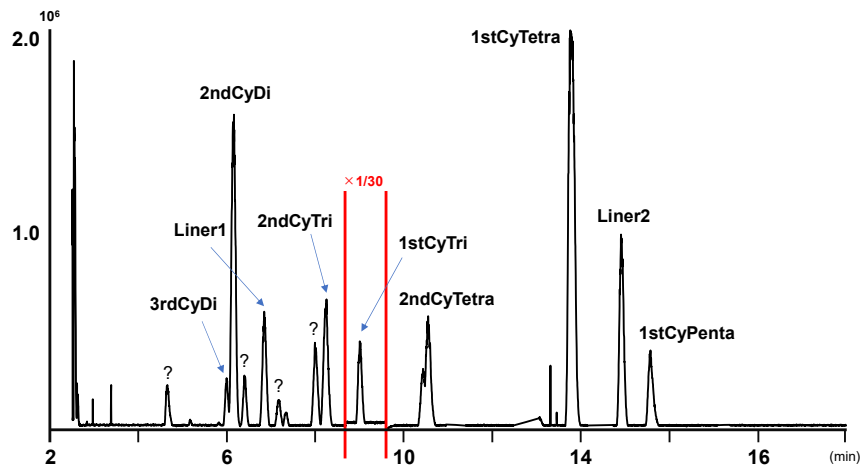


図4 試料から得られたオリゴマー類のベースイオンクロマトグラム

1stCyTri の量が多いため、1stCyTri を対象とした場合の注入量は 0.1 μ L、その他のオリゴマーを対象とした場合は 3 μ L とした。
クロマトグラムは 9.0 分から 9.6 分までは 0.1 μ L 注入、その他は 3 μ L 注入のものを組み合わせた。

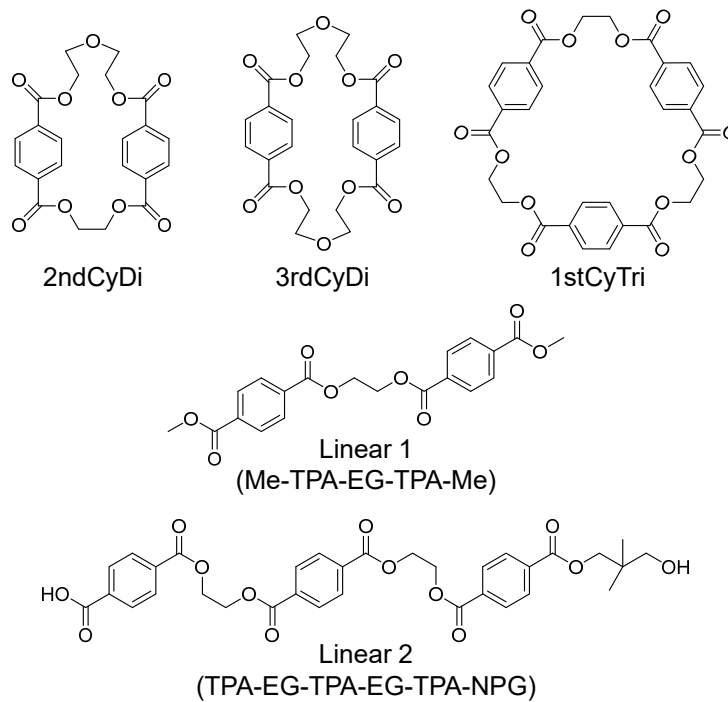


図5 測定対象とした代表的なオリゴマー類の構造

Me: メチル基、TPA：テレフタル酸、EG：エチレングリコール、NPG：ネオペンチルグリコール

2) 溶出試験条件の検討

食品衛生法の規格基準においては、水または4%酢酸を浸出用液とする際の溶出試験条件は、使用温度が100℃を超える場合は95℃で30分間、100℃以下の場合には60℃で30分間と規定されている。一方、電子レンジ対応PETボトル入り飲料は製品に表示された条件(500Wで1分50秒間)にしたがって電子レンジで加熱した。その結果、加熱後の飲料の温度は50℃程度であった。また、コンビニエンスストアなどでは55℃程度に保温されたPETボトル入り飲料が販売されており、これらの最長保温期限は2週間に設定されている。そこで、60℃で30分間(規格試験条件)、500Wで1分50秒間(電子レンジ加熱条件)、55℃で2週間(保温条件)の3種の溶出条件を設定し、それぞれの条件における溶出量を測定して比較した。

なお、電子レンジ対応PETボトル入り飲料は茶系飲料であるため、浸出用液は水を用いた。ただし、規格試験条件によるGeおよびSbの溶出試験は、食品衛生法に準じて4%酢酸を用いた。

3) 溶出量の比較

3種の溶出条件における結果を表3に

まとめた。すべての条件および化合物において、その溶出量は定量下限未満または不検出であった。

GeおよびSbについては、尾崎らは市販のPETボトル入りミネラルウォーター21検体中のGeおよびSb量を調査し、Geは3検体から0.1~0.38 ng/mL、Sbは20検体から0.13~1.6 ng/mL検出されたことを報告している⁵⁾。本研究における定量下限は1 ng/mLであり、すべての結果が定量下限未満であった。そのためこれらの数値と比較できなかったが、食品衛生法における規格値(表面積1 cm²あたり2 mLの浸出用液を用いた際の溶出量)であるGe: 0.1 μg/mL(本研究の溶出条件では0.063 μg/mLに相当^{*1)}、Sb: 0.05 μg/mL(本研究の溶出条件では0.032 μg/mLに相当)と比較するといずれも十分低い値であり、当該製品による電子レンジ加熱や2週間の保温においてはGeおよびSbの飲料への移行が著しく促進されるおそれはほとんどないと考えられた。

FAおよびAAについては、阿部らは市販のペットボトル入りミネラルウォーター105検体中のFAおよびAA量を調査し、FAは64検体から2.6~31.4 ng/mL、AAは71検体から5.3~143.5 ng/mL検出

表3 各溶出試験条件における溶出量

溶出試験条件	温度(W数)・時間	溶出量(ng/mL)*								
		Ge	Sb	FA	AA	モノマー類				オリゴマー類**
						DEG	BD	DHETP	DMTP	
規格試験条件	60℃・30分間	<1	<1	<5	<5	<5	<5	<5	<500	
電子レンジ加熱条件	500W・1分50秒間	<1	<1	<5	<5	<5	<5	<5	<500	不検出
保温条件	55℃・2週間	<1	<1	<5	<5	<5	<5	<5	<500	

* 浸出用液: 4%酢酸(Ge, Sb)、水(その他)

** オリゴマー類の標準品は入手できず、定量下限は不明であったがピークは検出しなかったため、「不検出」とした

^{*1} PETボトルの食品接触面は約270 cm²であったことから、液比は345 mL/270 cm² ≒ 1.26 mL/cm²となる。したがって、規格値をこの液比に換算すると0.1×1.26/2 = 0.063となる。

されたことを報告している⁴⁾。本研究においてはすべての結果が定量下限（5 ng/mL）未満であったことから、電子レンジ加温や2週間の保温において、製品中のFAおよびAAの飲料への移行が促進されることはなく、ポリマー等の分解による新たなFAおよびAAの生成も生じていないと推察された。

モノマー類及びオリゴマー類については、尾崎らは炭素膜でコーティングされた未使用PETボトルを用いた最長1年間の溶出試験を実施した⁵⁾。その結果、水を用いた60°C10日間および25°C1年間の溶出試験において、本研究で対象としたモノマー類およびオリゴマー類はいずれも定量下限（DEG：50 ng/mL、BD：20 ng/mL、DHETP：0.5 ng/mL、DMTP：20 ng/mL）未満であった⁵⁾。尾崎らの報告と本研究におけるモノマー類の定量下限値は異なるため単純な比較はできないが、本研究の溶出試験においても、すべてのモノマー類およびオリゴマー類が定量下限値未満または不検出であったことから、当該製品による電子レンジ加温や2週間の保温を直接の要因としたポリマーの分解等は生じていないと推測された。

D. 結論

電子レンジ対応PETボトルを用いて、マイクロ波照射後のポリマー構造および電子レンジ加温による溶出量の変化を確認した。その結果、製品に表示されている条件ではマイクロ波を直接の要因とするポリマーの分解反応は起きていないと推測され、製品中に含有される可能性があるGe、Sb、FA、AA、モノマー類およびオリゴマー類の溶出量の増加もみられなかった。

以上の結果から、電子レンジ対応PETボトルを本製品の記載通りに使用してい

る限り食品衛生上の懸念は生じないと考えられた。

E. 参考文献

- 1) 六鹿元雄、河村葉子、棚元憲一：ポリエチレンテレフタレート製品中のホルムアルデヒド、アセトアルデヒド及びオリゴマー分析法、日本食品化学学会誌、10, 138-144 (2003)
- 2) Motoh Mutsuga, Takahiro Tojima, Yoko Kawamura and Kenichi Tanamoto: Survey of formaldehyde, acetaldehyde and oligomers in polyethylene terephthalate food-packaging materials, Food Additives & Contaminants, 22, 783-789 (2005)
- 3) Motoh Mutsuga, Yoko Kawamura, Yoshiko Sugita-Konishi, Yukiko Hara-Kudo, Kosuke Takatori and Kenichi Tanamoto: Migration of formaldehyde and acetaldehyde into mineral water in polyethylene terephthalate (PET) bottles, Food Additives & Contaminants, 23, 212-218 (2006)
- 4) Yutaka Abe, Norihiro Kobayashi, Miku Yamaguchi, Motoh Mutsuga, Asako Ozaki, Eri Kishi and Kyoko Sato: Determination of formaldehyde and acetaldehyde levels in poly(ethylene terephthalate) (PET) bottled mineral water using a simple and rapid analytical method, Food Chemistry, 344, 128708 (2021)
- 5) 尾崎麻子ら：食品用ペットボトルから溶出する化学物質の摂取量の推定に関する研究、平成28～平成29年度食品健康影響評価技術研究 研究成果報告書 (2018)
- 6) Kenji Harata, Shinya Kitagawa, Yoshinori Iiguni and Hajime Ohtani: Identification of polymer species in a complex mixture by pyrolysis-gas chromatography-

- atmospheric pressure chemical ionization-high resolution time-of-flight mass spectrometry as a basis for environmental microplastic analysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 148, 104828 (2020)
- 7) Hajime Ohtani, Aki Suzuki and Shin Tsuge: A novel approach to the characterization of end groups in styrene-methyl methacrylate copolymers by pyrolysis-gas chromatography, *Journal of Polymer Science, Part A*, 38, 1880-1888 (2000)
- 8) Euzebiusz Jan Dziwiński, Jolanta Hłowska and Jan Gniady: Py-GC/MS analyses of poly(ethylene terephthalate) film without and with the presence of tetramethylammonium acetate reagent. Comparative study, *Polymer Testing*, 65, 111-115 (2018)
- 9) Hajime Ohtani, Tadashi Kimura and Shin Tsuge: Analysis of Thermal Degradation of Terephthalate Polyesters by High-Resolution Pyrolysis-Gas Chromatography, *Analytical Sciences*, 2, 179-182 (1986)
- 10) 湯沢哲郎、渡辺忠一、大谷 肇：高分子材料の光・熱・酸化劣化迅速評価のためのオンライン紫外線照射熱分解 GC/MS 法の開発と応用、*高分子論文集*、69、334-345 (2012)
- 11) 安藤利典、小曾根一欽：ポリトリメチレンテレフタレートに係る分析方法の検討、*関税中央分析所報*、59、119-126 (2020)
- 12) 拓殖 新、大谷 肇、渡辺忠一：高分子の熱分解 GC/MS 基礎およびパイログラム集 (ISBN4-924728-51-9)、株式会社テクノシステム (2006)
- 13) Sara Ubeda, Margarita Aznar and Cristina Nerín: Determination of oligomers in virgin and recycled polyethylene terephthalate (PET) samples by UPLC-MS-QTOF, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 410, 2377-2384 (2018)
- 14) Nina Baumjohann and Diedrich Harms: Development of an LC-MS/MS method for studying migration characteristics of acetaldehyde in polyethylene terephthalate (PET)-packed mineral water, *Food Additives & Contaminants: Part A*, 32, 1552-1560 (2015)
- 15) Dong-Joo Kim and Keun-Taik Lee: Determination of monomers and oligomers in polyethylene terephthalate trays and bottles for food use by using high performance liquid chromatography-electrospray ionization-mass spectrometry, *Polymer Testing*, 31, 490-4499 (2012)
- 16) Emmanouil D Tsochatzis, Joao Alberto Lopes, Oliver Kappenstein, Thomas Tietz and Eddo J Hoekstra: Quantification of PET cyclic and linear oligomers in teabags by a validated LC-MS method - In silico toxicity assessment and consumer's exposure, *Food Chemistry*, 317, 126427 (2020)
- 17) Fabrian Brenz, Susanne Linke and Thomas J. Simat: Linear and cyclic oligomers in PET, glycol-modified PET and Tritan used for food contact materials, *Food Additives & Contaminants: Part A*, 38, 160-179 (2021)